

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE DIJON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

René PERRET

PREMIÈRE THÈSE :

Application des méthodes thermopondérales
à l'étude de la cinétique des réactions solide-gaz
en lit solide inconsolide.

Cas de la décomposition thermique du bromure cuivrique.

DEUXIÈME THÈSE :

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

15 AVRIL 1967

devant la Commission d'Examen

MM. J. DECOMBE

Président

G. PANNETIER

J. TIROUFLET

P. BARRET

} *Examineurs*

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE DIJON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

René PERRET

PREMIÈRE THÈSE :

Application des méthodes thermopondérales
à l'étude de la cinétique des réactions solide-gaz
en lit solide inconsolidé.

Cas de la décomposition thermique du bromure cuivrique.

DEUXIÈME THÈSE :

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le **15 AVRIL 1967** devant la Commission d'Examen

MM. J. DECOMBE *Président*

G. PANNETIER
J. TIROUFLET
P. BARRET

} *Examineurs*

THESES

DE L'UNIVERSITE DE LEIDEN
PAR
J. VAN LEEUWEN

1891

THESE DE MATHÉMATIQUES

1891



THESE DE MATHÉMATIQUES
PAR
J. VAN LEEUWEN
1891

THESE DE MATHÉMATIQUES

PAR
J. VAN LEEUWEN

THESE DE MATHÉMATIQUES

PAR
J. VAN LEEUWEN

1891

THESE DE MATHÉMATIQUES

1891

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE DIJON

Doyen

M. R. CIRY

Assesseur

M. J. BOUCHARD

Professeurs titulaires

M. J. DECOMBE
M. B. D'ORGEVAL-DUBOUCHET
M. C. ARNAL
M. R. HUSSON
M. J. TIROUFLET
M. L. MARIOT
M. J. ARBAULT
M. P. BARRET
M. G. CLEMENT
M. C. BARON
M. C. NOIROT
M. P. HENRY

Professeurs à titre personnel

M. R. AMIOT
M. P. RAT

Professeurs sans chaire

M. J. CHAUDONNERET
M. F. BUGNON
Mme G. WATELLE
M. P. FOURNARI
M. P. PIGEAUD
M. P. VERNIER
M. J. MORET-BAILLY

Maîtres de Conférences

M. P. CACHON
M. A. HANEN
M. L. REY
M. L. GODEFROY
M. H. TINTANT
M. R. GUYOT
Mme G. GODEFROY
M. C. JOUBERT
M. V. TOPENTCHAROV

Professeurs Honoraires

M. R. DENIS
M. F. LAGRANGE

A Monsieur le Professeur BARRET,
Témoignage de ma défectente gratitude.

MEIS ET AMICIS

" L'expérience est l'interprète de la Nature;
les expériences ne déçoivent jamais; c'est notre
propre jugement qui nous déçoit parfois, parce
qu'il attend des résultats qui ne sont pas
admis par l'expérience."

LEONARD DE VINCI

Ce travail a été effectué dans le service de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Dijon, sous la direction de Monsieur le Professeur P. BARRET ; je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour la sollicitude dont il m'a toujours entouré, les idées qu'il m'a suggérées et les conseils qu'il m'a prodigués.

Je suis très heureux de témoigner ma vive gratitude à Monsieur le Professeur G. PANNETIER qui, en m'acceptant dans son laboratoire, m'a permis de me consacrer à la recherche et m'a ouvert les perspectives d'une carrière universitaire. Je lui adresse également mes sincères remerciements pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être membre du jury.

Je ne saurais oublier Monsieur le Professeur G. VALENSI, auquel je dois mon initiation à la recherche et je suis heureux de lui manifester mon souvenir reconnaissant.

Que Monsieur le Professeur J. DECOMBE, qui a accepté de présider le jury, trouve ici l'assurance de mes très vifs remerciements que j'adresse également à Monsieur le Professeur J. TIROUFLET qui a bien voulu accepter d'en être membre.

Je tiens enfin à exprimer ma sympathie à tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont apporté appuis et encouragements pour mener à bien ce travail ; je remercie en particulier Mademoiselle BERTRANDIE, Collaboratrice Technique au C.N.R.S. pour l'aide matérielle qu'elle m'a fournie.

SOMMAIRE

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	11
<u>PREMIERE PARTIE</u> : Principes de l'étude théorique et expérimentale de l'écoulement d'un gaz à travers un lit poreux inconsolidé en cours de réaction	15
<u>Chapitre I</u> : Le lit poreux inconsolidé	17
<u>Chapitre II</u> : Lois d'écoulement d'un gaz à travers un lit poreux	26
<u>Chapitre III</u> : Etablissement et discussion de l'équation de la pression à l'intérieur d'un lit poreux inconsolidé en cours de décomposition	36
<u>Chapitre IV</u> : Techniques et méthodes expérimentales	56
<u>DEUXIEME PARTIE</u> : Etude du régime d'attaque uniforme	67
<u>Chapitre V</u> : Lois de réaction en fonction du temps	69
<u>Chapitre VI</u> : Influence de l'hétérogénéité de la taille des grains sur les lois cinétiques	91
<u>Chapitre VII</u> : Etude directe de la répartition de la taille des grains sphéroïdaux	107
<u>Chapitre VIII</u> : Influence de la pression gazeuse sur la vitesse de réaction	114
<u>Chapitre IX</u> : Influence de la surface de l'échantillon sur la vitesse de réaction	121

	Pages
<u>Chapitre X</u> : Influence de la température en régime d'attaque uniforme	133
<u>TROISIEME PARTIE</u> : Etude du régime de diffusion	147
<u>Chapitre XI</u> : Lois de réaction en fonction du temps en régime de diffusion	149
<u>Chapitre XII</u> : Influence de la pression. Tension de dis- sociation du bromure cuivrique	165
<u>Chapitre XIII</u> : Détermination et interprétation du coef- ficient de perméabilité d'un lit poreux inconsolidé ...	177
<u>Chapitre XIV</u> : Détermination directe de la perméabilité d'un lit	185
<u>Chapitre XV</u> : Influence de la texture du lit	193
<u>Chapitre XVI</u> : Influence de la température en régime de diffusion	202
<u>CONCLUSION</u>	213
<u>RESUME</u>	218
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	223

INTRODUCTION

Le but de ce travail est d'examiner dans quelles conditions les méthodes thermopondérales peuvent être appliquées à l'étude de la cinétique des réactions solide-gaz en lit solide inconsolidé ; le cas très simple de la décomposition thermique réversible du bromure cuivrique pulvérulent va servir de support expérimental et permettre l'interprétation des phénomènes observés à partir des hypothèses que nous avons été amenés à formuler.

S'il se produit une réaction chimique entre un solide et un gaz, cette réaction se trouve localisée à l'interface solide-gaz et l'on se trouve amené à définir la texture de la phase solide, susceptible de se présenter sous toutes les formes intermédiaires possibles entre le monocristal aux dimensions bien définies et la poudre amorphisée.

Un milieu solide inconsolidé est constitué par l'entassement de particules distinctes en simple contact les unes avec les autres : les échantillons pulvérulents peuvent être constitués aussi bien de grains issus de la fragmentation d'un monocristal que de petits monocristaux séparés les uns des autres ou d'agglomérats polycristallins plus ou moins compacts. La division d'un solide se traduit par une augmentation considérable de l'interface et, expérimentalement, la vitesse de réaction s'en trouve notablement accrue : on peut espérer atteindre des réactions complètes dans des conditions où ne serait fréquemment observé qu'un début de réaction sur un solide massif ; par ailleurs, le comportement d'un solide **divisé** risque fort d'apparaître très différent du comportement observé sur le même solide massif : la grande variété de texture que peuvent présenter des lits inconsolidés, conduit à des expressions différentes pour représenter

les résultats expérimentaux. Mais la texture n'est pas seule en cause.

Pour se poursuivre et se développer au niveau de l'interface, une réaction solide-gaz met en jeu un transport de matière : en dehors de gradients de concentration éventuellement présents à l'intérieur des grains du solide et identiques à ceux observés sur un solide massif ou compact, il existe un gradient de concentration du gaz, représenté par une variation continue de pression, à l'intérieur du lit poreux inconsolidé lui-même. Ces échanges, qui s'effectuent par diffusion, viennent modifier par leur présence, le déroulement normal de la réaction chimique élémentaire ; les phénomènes de transport possèdent des vitesses qui apparaissent alors comme des facteurs limitatifs du processus chimique simple. Dans le cas particulier d'une réaction réversible, la vitesse observée sur un élément d'interface dépend de la pression gazeuse régnant en son voisinage : la vitesse globale de la réaction est liée à la répartition de la pression dans le lit, qui dépend des conditions d'écoulement du gaz à travers le milieu inconsolidé.

Lorsqu'une réaction chimique entre un solide et un gaz s'accompagne d'une variation de masse, la thermogravimétrie semble offrir un instrument de choix pour suivre l'évolution du phénomène au cours du temps et relier ces variations de masse à des conditions thermiques définies. Si la balance, d'un usage déjà courant dans la haute antiquité, apparaît comme l'un des plus anciens instruments scientifiques, il faut attendre LAVOISIER pour que la balance de précision, parvenue pourtant au XVII^{ème} siècle à un degré élevé de qualité, devienne réellement l'auxiliaire indispensable du chimiste ; l'apparition des premières thermobalances est relativement récente puisque les premiers appareils décrits paraissent avoir été réalisés par HONDA (1915) (1), GUICHARD (1925) (2) et Mac BAIN (1926) (3), mais pour que l'attention des chercheurs soit vraiment attirée par ces appareillages et les possibilités de cette technique, il faut attendre, semble-t-il, la commercialisation de la balance de CHEVENARD vers 1950. Depuis les premiers appareils, nombreux sont les perfectionnements apportés, dont les moindres ne sont certainement pas la substitution

de l'enregistrement continu du phénomène aux anciennes méthodes de mesure point par point, et la réalisation d'enceintes étanches permettant d'opérer sous vide ou sous pression réduite, en atmosphère connue et contrôlée. L'intérêt suscité ces dernières années par la thermogravimétrie s'est manifesté tant par la parution de plusieurs mises au point (4) à (8) que par un nombre important d'articles où cette technique est utilisée ; il en résulte l'apparition de nombreux modèles commerciaux différents, aux performances très larges et très diversifiées.

L'utilisation d'une thermobalance impose les conditions expérimentales : l'échantillon est placé dans une nacelle en cul-de-sac et il y a diffusion spontanée du gaz à travers le lit fixe. Mais les indications fournies par la méthode thermopondérale ne traduisent qu'une marche globale de réaction, qui peut être la superposition de plusieurs processus différents : la méthode thermopondérale n'est pas suffisante pour parvenir à une interprétation complète de la réaction et il est nécessaire d'utiliser concouramment d'autres techniques d'analyse pour rendre compte des phénomènes expérimentaux aussi complètement que possible. En suivant la voie d'approche ouverte par BARRET et BONNETAIN (9), nous allons examiner si la réaction chimique peut être séparée et isolée des influences inhérentes au milieu et dans quelle mesure il est possible d'atteindre une généralisation des résultats.

Notre étude se trouve divisée en trois parties. Dans une première partie, nous commençons par rappeler les définitions des paramètres utilisés pour caractériser un lit poreux, puis les lois d'écoulement d'un gaz à travers un tel milieu solide. Ces données permettent de proposer une loi générale pour représenter la cinétique de réaction réversible d'un lit poreux inconsolidé ; selon les conditions expérimentales, les résultats théoriques mettent en évidence, dans des conditions très précises, deux cas extrêmes correspondant l'un à un régime

d'attaque uniforme, où la perméabilité du lit peut être négligée, et l'autre à un régime de diffusion, où la perméabilité du lit devient effectivement un processus régulateur. Cette première partie se termine par la description des techniques expérimentales.

L'étude systématique du régime d'attaque uniforme est développée dans la deuxième partie. Il importe de s'assurer si l'expression théorique proposée permet de rendre compte effectivement de l'influence de chacun des différents paramètres isolés et caractérisés, formes des grains, hétérogénéité de taille et de forme, pression gazeuse, état de surface conditionnant l'établissement de l'interface réactionnel, température. Si cette expression est applicable, il devient possible de calculer la constante de vitesse de la réaction chimique.

Une étude parallèle du régime de diffusion fait l'objet de la troisième partie. Après avoir rappelé les conditions à respecter pour rendre possible cette étude, l'influence de la couche de produit formé, d'épaisseur croissante, est mise en évidence. Compte tenu des restrictions faites, la vérification expérimentale de l'expression théorique permet de s'assurer si elle représente l'influence de l'ensemble des paramètres envisagés, que sont la pression gazeuse, la perméabilité et la texture du lit, la température. La comparaison des déterminations expérimentales de la constante de vitesse dans chaque régime, conduit à des valeurs suffisamment approchées pour apporter a posteriori une justification des hypothèses posées.

PREMIERE PARTIE

PRINCIPES DE L'ETUDE THEORIQUE
ET EXPERIMENTALE DE L'ECOLEMENT D'UN GAZ
A TRAVERS UN SOLIDE POREUX INCONSOLIDE EN
COURS DE REACTION

CHAPITRE I

LE LIT POREUX INCONSOLIDE

Un milieu poreux inconsolidé est formé par l'entassement de particules distinctes, en simple contact les unes avec les autres, et l'on définit sa texture à l'aide d'un certain nombre de paramètres.

I. 1 - POROSITE D'UN LIT INCONSOLIDE, FORME DE GRAINS NON POREUX.

Lorsque, sous l'action d'un gradient de pression, un gaz traverse un milieu poreux inconsolidé, formé de grains eux-mêmes non poreux, il ne peut qu'emprunter l'espace vide de matière situé entre les grains. La porosité, grandeur qui caractérise le milieu, est égale au rapport du volume intergranulaire, (ou volume des pores), au volume total de l'échantillon ; la porosité s'exprime simplement à partir de la masse volumique ρ_1 du lit et de la masse volumique ρ_g des grains

$$[I,1,1] \quad \varepsilon = 1 - \frac{\rho_1}{\rho_g}$$

Pour chaque échantillon, on définit ainsi une porosité globale, mais celle-ci n'apporte aucune indication sur la répartition ou la géométrie des pores dans le milieu poreux.

On peut représenter un milieu poreux inconsolidé réel par un modèle simplifié, formé par l'entassement de sphères de même diamètre. Dans un arrangement régulier, le nombre de points de contact de chaque sphère avec ses voisines reste constant et bien défini: la porosité d'un empilement régulier de sphères identiques dépend de leur assemblage et passe de 0,476 pour un arrangement cubique simple à 0,320 pour un arrangement cubique centré et à 0,260 pour un arrangement cubique à face centrée, le plus compact. Toutefois, dans un assemblage régulier, la porosité n'est pas uniforme et, à l'intérieur d'un tel milieu poreux, l'aire fractionnaire des pores, rapport de l'aire occupée par les pores dans une section plane à l'aire de cette section plane, ne demeure pas constante. Par exemple, dans un assemblage cubique simple, correspondant à une porosité de lit de 0,476, l'aire fractionnaire d'un pore varie périodiquement de 0,215 dans un plan passant par le centre des sphères, à l'unité dans un plan tangent à deux couches successives; d'une façon plus générale, on peut montrer que la porosité oscille autour d'une valeur moyenne, selon la direction considérée, ce qui n'est pas sans influence sur l'écoulement gazeux - MARTIN, Mc CABE et MONRAD - (10).

Dans un arrangement uniforme, au contraire, le nombre des points de contact est quelconque et obéit à une répartition aléatoire. Un tel assemblage est obtenu en versant au hasard des sphères identiques dans un récipient de dimensions relativement grandes; le lit formé possède une porosité voisine de 0,38. Par l'étude de différents types d'arrangements, SMITH, FOOT et BOSANG (11) ont été conduits à considérer qu'un assemblage uniforme est parfaitement défini. De plus, il se révèle globalement isotrope: comme l'a montré PIRIE (12) l'aire fractionnaire des pores reste sensiblement constante et égale à la porosité dans tout le lit.

Toutefois, l'arrangement uniforme n'est pas stable et, sous l'action de facteurs extérieurs, on peut s'attendre à voir le lit prendre un arrangement plus compact, avec une diminution notable de

la porosité. Ce résultat fournit une interprétation de l'effet de tassement, dans la mesure où les grains du lit sont suffisamment rigides pour résister à l'écrasement ou à la déformation.

Ce type d'assemblage uniforme existe normalement dans des lits de particules réelles de formes plus ou moins régulières, de dimensions plus ou moins constantes, ce qui entraîne une modification de la porosité du milieu. Par exemple, WYLLIE et GREGORY (13) indiquent des porosités de 0,378 et 0,187 pour des lits formés respectivement de billes sphériques de verre de 3 mm et de mélanges de sphères de verre de 3 mm (70 %) et de 0,062 mm (30 %).

On ne peut relier directement la porosité à la distribution et à la dimension des pores. La porosité ne représente qu'une valeur moyenne et si l'on tient à préciser sa signification, une analyse systématique de porosimétrie du milieu est nécessaire, où l'on détermine la loi de distribution des pores par mesure de leur nombre pour chaque valeur qu'est susceptible de prendre leur rayon.

On préfère le plus souvent se ramener à un modèle simplifié, où les pores sont assimilés à des capillaires cylindriques. En toute rigueur, pour conserver une isotropie de porosité, il faudrait considérer un modèle qui permette de tenir compte de l'interconnexion complète de tous les capillaires (14) (15). De tels modèles deviennent rapidement peu maniables. Pour se rapprocher de la réalité et tenir compte de la déformation des pores, de leur forme et de leur rugosité, plusieurs termes correctifs ont été proposés mais ils ne paraissent pas pouvoir apporter encore une grande amélioration à la connaissance expérimentale des capillaires équivalents.

La représentation de l'ensemble des pores réels par un faisceau de capillaires cylindriques de mêmes dimensions, également inclinés sur la direction de l'écoulement gazeux, conduit à des résultats

en bon accord avec l'expérience lorsque les lits, de porosité inférieure à 0,5, sont formés de grains plus ou moins assimilables à des sphères.

I. 2 - LA TORTUOSITE DES PORES EQUIVALENTS.

En traversant un milieu poreux uniforme, un courant gazeux suit un parcours plus ou moins tortueux dont la longueur moyenne l est supérieure à l'épaisseur E du lit, ce qui permet de définir un facteur de tortuosité égal à $\left(\frac{l}{E}\right)$ mais les auteurs ne s'accordent généralement pas sur la valeur qu'il convient de lui donner.

Si l'on admet que les capillaires cylindriques sont rectilignes et inclinés d'un angle θ sur la direction de l'écoulement, on a :

$$[1,2,1] \quad \frac{l}{E} = \frac{1}{\cos \theta}$$

En étudiant le mouvement d'un courant coloré à travers un empilement de billes de verre, CARMAN (16) admet que ce courant semble adopter un angle moyen $\theta = \frac{\pi}{4}$, ce qui donne :

$$[1,2,2] \quad \frac{l}{E} = \sqrt{2}$$

En fait, l'angle θ ne conserve pas une valeur constante pendant l'écoulement, mais varie en chaque point du parcours. La valeur à adopter pour $\left(\frac{l}{E}\right)^2$ ne saurait donc être proportionnelle à $\cos^2 \theta$, mais à $\overline{\cos^2 \theta}$, pour toutes les valeurs de θ (17). Le calcul a été développé par FOWLER et HERTEL (18) qui proposent, pour un empilement de grains sphériques, un facteur de tortuosité égal à 1,5.

Plusieurs méthodes de mesure directe du facteur de tortuosité ont été proposées. Si les pores d'un milieu poreux, lui-même non conducteur, sont remplis d'électrolyte, la conductivité spécifique λ_1

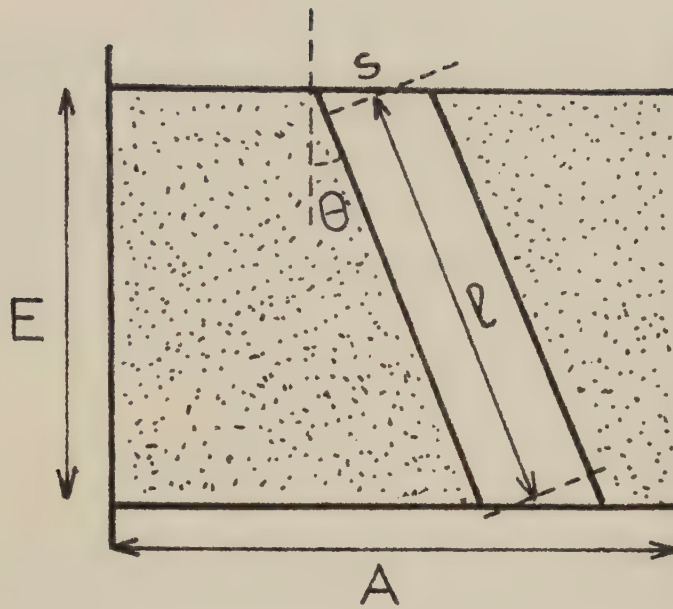


Fig. I . 2 . I

Schéma d'un pore équivalent dans un milieu poreux inconsolidé

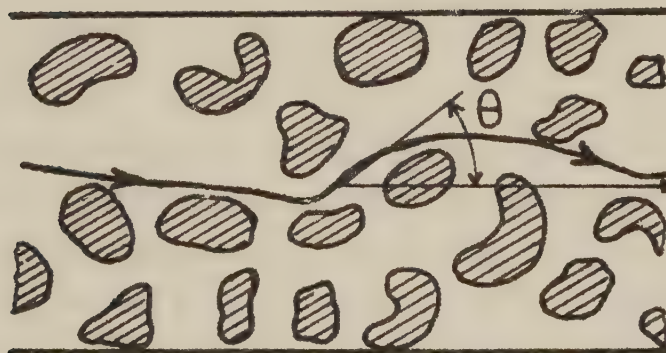


Fig. I . 2 . II

Ecoulement d'un fluide à travers un lit poreux inconsolidé

de ce milieu est très inférieure à la conductivité spécifique réelle λ_c de l'électrolyte. Sachant que l'aire d'une section droite conductrice n'est qu'une fraction de l'aire de section droite totale du lit et que le parcours tortueux suivi par le courant est supérieur à l'épaisseur du lit, on est conduit à la relation, qui permet d'atteindre effectivement le facteur de tortuosité, à partir de la porosité ξ :

$$\left[\begin{array}{c} 1,2,3 \end{array} \right] \quad \lambda_1 = \lambda_c \frac{\xi}{\left(\frac{1}{E} \right)^2}$$

On retrouve une relation semblable entre le coefficient de diffusion effectif $D_e = \frac{K}{\xi}$ d'une particule dans un milieu poreux de perméabilité K $\left[\begin{array}{c} 11,4,2 \end{array} \right]$ et le coefficient de diffusion d_o de la même particule dans le milieu remplissant les pores :

$$\left[\begin{array}{c} 1,2,4 \end{array} \right] \quad K = d_o \frac{\xi}{\left(\frac{1}{E} \right)^2}$$

L'utilisation de particules marquées permet d'obtenir des résultats intéressants. Ainsi, MARIGNAN et CROUZAT-REYNES (19) obtiennent $\frac{1}{E} = 1,21$ par la première méthode et 1,23 par la seconde.

Il convient cependant de remarquer que le facteur de tortuosité représente un rapport global moyen de longueur et il n'est pas certain qu'une moyenne, applicable à un flux gazeux, le soit également à la conductivité et à la diffusion. L'interprétation des auteurs - entre autres, PERMANN (20), WYLLIE et ROSE (21), CORNELL et KATZ (22), est sur ce point fort contradictoire et les valeurs proposées pour le coefficient de tortuosité oscillent entre 1,5 et 2,5.

De plus, on peut s'attendre à une variation probable du facteur de tortuosité, qui doit tendre vers 1 quand la porosité tend elle-même vers l'unité. En dehors de la relation proposée par MAXWELL (23) qui ne s'applique rigoureusement qu'à un lit fluidisé,

$$\left(\frac{1}{E}\right)^n = \frac{3 - \xi}{2}$$

il ne semble pas qu'une loi de variation du facteur de tortuosité ait été établie, même dans le cas le plus simple d'empilements de sphères. Enfin la forme des grains n'est certainement pas sans influence sur le facteur de tortuosité, dont la connaissance est fort importante pour l'étude des milieux poreux.

De toutes ces déterminations, nous avons retenu la valeur proposée par CARMAN, $\left(\frac{1}{E}\right)^2 = 2$, car elle présente l'avantage de rendre compte d'une façon satisfaisante d'une isotropie globale de porosité.

L'analyse des milieux poreux nécessite la connaissance des deux paramètres porosité et tortuosité. La porosité a une définition tout à fait générale et ne fait intervenir aucun phénomène particulier. La tortuosité n'est introduite que pour expliciter un processus de transport à travers le milieu poreux et rien ne prouve que la valeur du facteur de tortuosité ne dépende pas du phénomène (conductivité ou diffusion) ou du mode de transport étudiés.

I.3 - REGIMES D'ÉCOULEMENT GAZEUX.

L'écoulement d'un gaz à travers un milieu poreux se ramène ainsi à l'étude de l'écoulement d'un flux gazeux à travers des faisceaux de capillaires. Pour une pression moyenne donnée, régnant dans une canalisation, trois régimes principaux peuvent exister selon la valeur prise par un nombre sans dimension, ou nombre de KNUDSEN, défini comme le rapport du libre parcours moyen L d'une molécule gazeuse dans la canalisation, à une dimension caractéristique de cette canalisation; pour une canalisation cylindrique, on prend habituellement le rayon r (24).

La valeur du nombre de KNUDSEN permet de définir trois domaines d'écoulement:

$$\frac{L}{r} < 10^{-2} : \text{l'écoulement est visqueux, régime de POISEUILLE} \\ \text{(domaine des "hautes" pressions)}$$

$$\frac{L}{r} > 1 : \text{l'écoulement est moléculaire, régime de KNUDSEN} \\ \text{(domaine des "basses" pressions)}$$

$$10^{-2} < \frac{L}{r} < 1 : \text{l'écoulement correspond à un domaine de tran-} \\ \text{sition où coexistent chacun des deux modes.}$$

Le calcul fournit la valeur du libre parcours moyen dans la canalisation (25)

$$\boxed{1,3,1} \quad L = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n \sigma_m^2}$$

où n désigne le nombre moyen par cm^3 de molécules de gaz de diamètre $\sqrt{m}$. (On peut atteindre un ordre de grandeur de L en utilisant la relation approchée $L_{\text{cm}} = \frac{10^{-5}}{P_{\text{atm}}}$).

La théorie cinétique des gaz (25) permet de calculer le débit massique de gaz pour un écoulement de KNUDSEN :

$$\left[\text{I,3,2} \right] \quad \mu_K = \frac{4}{3} \cdot \frac{\pi r^3}{1} (p'_0 - p_0) \sqrt{\frac{2 \gamma p_0}{\pi R T}}$$

et pour un écoulement de POISEUILLE :

$$\left[\text{I,3,3} \right] \quad \mu_P = \frac{\pi r^4}{8 \eta l} \cdot \frac{p_0'^2 - p_0^2}{2}$$

où μ est le débit massique à travers un capillaire cylindrique de rayon r et de longueur l d'un gaz de masse moléculaire γM et de viscosité η mis en mouvement sous l'effet d'un écart de pression $p'_0 - p_0$.

L'utilisation de ces relations peut se révéler très fructueuse dans l'étude de la texture d'un milieu poreux en permettant de préciser les paramètres caractéristiques des capillaires équivalents.

Si l'écoulement de POISEUILLE semble être le mode de transport de matière le plus habituel dans les pores de grands diamètres, le régime de KNUDSEN, qui est un régime de diffusion moléculaire, peut exister, sous pression ambiante, dans les pores de très petits diamètres (de l'ordre de $10^3 \text{ \AA}$). En résumé, ces quelques considérations montrent l'importance que pourront avoir certains problèmes appartenant à la mécanique des fluides lorsqu'il s'agit d'étudier les interactions entre un échantillon solide pulvérulent inconsolidé et un milieu gazeux capable d'entrer en réaction chimique avec lui (26).

CHAPITRE II

LOIS D'ÉCOULEMENT D'UN GAZ À TRAVERS UN LIT POREUX

II. I - LA LOI DE DARCY.

Lorsqu'un fluide s'écoule à travers un milieu poreux avec un flux volumique J , égal au volume de fluide qui traverse l'unité de surface par unité de temps, la loi de DARCY (27) établit que le flux volumique est proportionnel au gradient de pression qui donne naissance à l'écoulement, pour un écoulement parallèle à l'axe des x ; en appelant B_I le coefficient de perméabilité, on a :

$$\left[\text{II, I, I} \right] \quad J = -B_I \frac{\partial h}{\partial x}$$

Cette expression peut se généraliser immédiatement pour un écoulement tridimensionnel.

Cette proportionnalité entre le flux volumique et le gradient de pression s'applique en général à tous les cas d'écoulement moléculaire ou visqueux à la seule condition que le fluide soit chimiquement inerte vis à vis du milieu poreux.

Dans le cas d'un écoulement visqueux, le flux volumique est inversement proportionnel à la viscosité (28) (29) (30), et l'on peut définir un nouveau coefficient de perméabilité spécifique B_o à partir de B_I :

$$B_I = \frac{B_o}{\eta}$$

a) Lorsque le fluide est incompressible, la masse qui s'écoule par unité de temps à travers l'unité de surface est proportionnelle au volume indépendamment de la pression et, par suite, le flux volumique est constant comme le flux massique; pour une chute de pression Δp à travers un échantillon d'épaisseur E, on a :

$$\boxed{\text{II,I,2}} \quad J = \frac{B_0}{\eta} \cdot \frac{\Delta p}{E}$$

b) Dans le cas d'un fluide compressible comme un gaz, le volume écoulé dépend de la pression; au sein de l'échantillon, le flux volumique varie d'un point à un autre, tandis que le flux massique doit demeurer constant, et la loi de DARCY s'écrit :

$$\boxed{\text{II,I,3}} \quad p J = -\frac{B_0}{\eta} p \frac{\partial p}{\partial x}$$

où p est la masse volumique dans la section d'écoulement considéré. Si l'écoulement est isotherme, on peut comparer ce résultat à celui obtenu pour un fluide incompressible. La relation de conservation de masse est :

$$p_I J_I = p J$$

où $p_I J_I$ représente le flux massique à l'une des extrémités du lit où règne la pression p_I . Comme on a $p = p_0 \frac{RT}{p}$, on en tire, pour un même gaz demeurant à température constante,

$$p_I J_I = p J = -\frac{B_0}{\eta} p \frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{1}{2} \frac{B_0}{\eta} \frac{\partial (p^2)}{\partial x}$$

Puisque la viscosité du gaz ne dépend pas de la pression, on peut étendre, par intégration, ce résultat à l'ensemble du lit d'épaisseur E compris entre deux sections où règnent respectivement les pressions p_I et p_2

$$\boxed{\text{II,I,4}} \quad p_I J_I = \frac{B_0}{\eta} \cdot \frac{p_I^2 - p_2^2}{2E} = \frac{B_0}{\eta} \bar{p} \frac{p_I - p_2}{E}$$

$\bar{p}$ représente la "pression moyenne" à l'intérieur du lit

$$\bar{p} = \frac{I}{2} (p_I + p_2)$$

Si l'écart de pression Δp est petit par rapport à p_I , la pression moyenne $\bar{p}$ est très proche de p_I ; on peut négliger la compressibilité du gaz; on retrouve:

$$J = \frac{B_0}{\eta} \cdot \frac{\Delta p}{E}$$

et on en déduit la valeur du flux massique.

$$\boxed{\text{II,I,6}} \quad p_I J_I = \frac{B_0}{\eta} \bar{p} \cdot \frac{\Delta p}{E}$$

Cette forme de la loi de DARCY permet simplement de définir un coefficient de perméabilité $B_I = \frac{B_0}{\eta}$ dépendant ou non de la pression et de la viscosité; mais on peut définir d'autres coefficients de perméabilité qu'il est souvent préférable d'utiliser.

II.2 - COEFFICIENTS DE PERMEABILITE .

Les coefficients de perméabilité peuvent être définis de plusieurs manières.

A. FLUX MASSIQUE

Si la vitesse d'écoulement est rapportée à un flux massique Q , on peut définir un coefficient de perméabilité B

$$\boxed{\text{II},2,1} \quad Q = - B \frac{\partial h}{\partial x}$$

Si B est indépendant de la pression (cas de l'écoulement de KNUDSEN - I.3) ou si Δh est assez petit pour négliger les variations de B , on obtient pour tout le lit

$$\boxed{\text{II},2,2} \quad Q = B \cdot \frac{\Delta h}{E}$$

D'où les relations

$$\begin{aligned} - \text{pour les liquides} \quad B &= \rho B_I \\ - \text{pour les gaz} \quad B &= \bar{\rho} B_I \end{aligned}$$

B. FLUX MOLAIRES.-

Avec les mêmes restrictions que précédemment, on obtient, en définissant un coefficient de perméabilité B' , rapporté à un nombre N de moles par unité de temps et de surface qui s'écoulent sous l'action d'une chute de pressions Δh :

$$\boxed{\text{II},2,3} \quad N = B' \cdot \frac{\Delta h}{E}$$

Pour un fluide de masse moléculaire $\mathcal{M}$, $B' = \frac{\rho}{\mathcal{M}} B_1$

Dans le cas de l'écoulement isotherme d'un gaz, on a :

$$\bar{v} = \bar{p} \frac{RT}{\mathcal{M}}, \text{ d'où : } B' = \frac{\bar{v}}{RT} B_1$$

C. Le Flux Molaire est exprimé en fonction d'un gradient de la concentration .

Dans le cas d'un gaz, il peut être pratique d'exprimer la perméabilité d'un lit à partir d'un gradient de concentration.

$$\boxed{\text{II}, 2, 4} \quad N = -K \frac{\partial c}{\partial x}$$

En effet, pour un gaz, un gradient de pression est aussi, à température constante, un gradient de concentration : $p = cRT$. Si K est indépendant de c , ou si la diminution de concentration Δc garde une valeur suffisamment petite, on aura en intégrant :

$$\boxed{\text{II}, 2, 5} \quad N = K \frac{\Delta c}{E}$$

K se définit comme un coefficient de diffusion, dont il possède les dimensions, mais ce n'est pas un véritable coefficient de diffusion, puisqu'il se rapporte à un milieu hétérogène; nous verrons ultérieurement comment pourrait se définir un coefficient de diffusion.

Ces différents coefficients de perméabilité sont reliés par les relations suivantes :

$$\boxed{\text{II}, 2, 4} \quad K = B_1 \bar{v} = B' RT = B \frac{RT}{\mathcal{M}}$$

Il est utile en terminant de préciser les dimensions de chacun d'eux.

B_1	B_0	B	B'	K
$[M]^{-1} [L]^3 [T]$	$[L]^2$	$[T]$	$[M]^{-1} [T]$	$[L]^2 [T]^{-1}$

REMARQUE : - Formes prises par la loi de DARCY appliquée à des lits
présentant une symétrie cylindrique ou sphérique.

La loi de DARCY, sous sa forme [II, I, 2] comme sous ses formes dérivées [II, 2, I, 2 et 3], définit un débit gazeux à travers un lit de section droite constante, limité par deux plans parallèles et possédant ainsi une symétrie plane : c'est le cas le plus fréquemment réalisé dans l'étude d'écoulement gazeux à travers un milieu poreux. Les études de cinétique peuvent imposer toutefois d'autres formes de lit et la loi de DARCY prend des expressions particulières que l'on peut facilement rapprocher des expressions de la loi de FICK en symétrie cylindrique et en symétrie sphérique.

a) Symétrie cylindrique.

Le lit est limité par deux cylindres coaxiaux, de longueur L et de rayon r respectifs r_1 et r_2 ($r_1 < r_2$). Le débit de gaz (par exemple le débit massique) qui traverse une surface cylindrique quelconque de rayon r situé à l'intérieur du lit, obéit à la loi de DARCY (relation II, 2, I)

$$Q = - BA \frac{\partial h}{\partial r} = - 2\pi L B r \cdot \frac{dh}{dr}$$

On peut en déduire le débit massique qui traverse le lit d'épaisseur $r_2 - r_1$:

$$\boxed{\text{II, 2, 5}} \quad Q = 2\pi LB \frac{\Delta h}{\log \frac{r_2}{r_1}}$$

Les autres expressions de la loi de DARCY aboutissent à des expressions semblables.

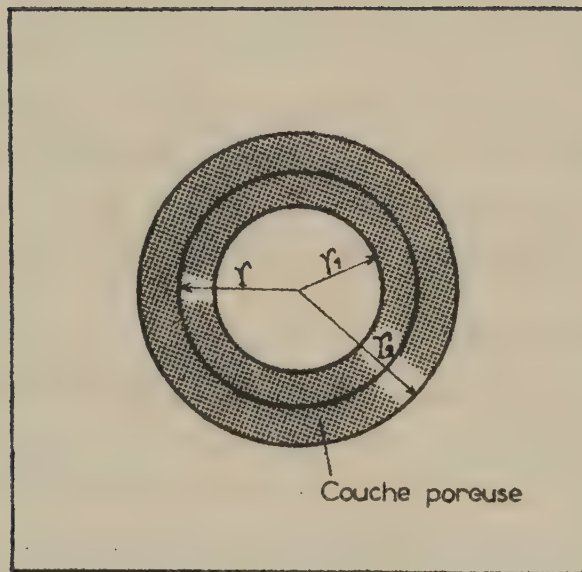


Fig. II . 2 . I

Application de la loi de DARCY à des lits
de symétrie cylindrique ou sphérique.

C. Symétrie sphérique.

Le gaz traverse un lit délimité par deux sphères concentriques de rayons r_1 et r_2 ($r_1 < r_2$), le raisonnement précédent s'applique de manière identique, pour une surface quelconque du lit de rayon r

$$Q = -BA \frac{\partial h}{\partial r} = -4\pi Br^2 \frac{dh}{dr}$$

On obtient pour l'ensemble du lit

$$\boxed{\text{II},2,6} \quad Q = 4\pi B r_1 r_2 \frac{\Delta h}{r_2 - r_1}$$

II. 3 - ÉCOULEMENT D'UN FLUIDE EN RÉGIME NON PERMANENT.

Si l'on suppose que le coefficient de perméabilité B_1 est indépendant de la direction de l'écoulement du fluide dans un milieu poreux hétérogène, la loi de DARCY peut être appliquée au cas d'un écoulement tridimensionnel en régime non permanent, où les pressions varient avec le temps; l'expression obtenue rappelle évidemment la seconde loi de diffusion de FICK.

Pour un écoulement suivant l'axe des x , la masse de fluide écoulé pendant l'intervalle de temps dt à travers une surface $dy dz$ d'abscisse x , est :

$$\boxed{\text{II},3,1} \quad \rho J dy dz dt = -\rho B_1 \frac{\partial h}{\partial x} dy dz dt$$

A travers une section droite voisine d'abscisse $x + dx$, on a de même :

$$\boxed{\text{II},3,2} \quad \rho' J' dy dz dt = -\rho B_1 \frac{\partial h}{\partial x} dy dz dt - \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho B_1 \frac{\partial h}{\partial x} \right) dx dy dz dt$$

Le volume gazeux contenu dans le milieu poreux de volume $dx dy dz$ et de porosité ε étant égal à $\varepsilon dx dy dz$, la loi de conservation de masse s'écrit :

$$\boxed{\text{II},3,3} \quad \rho J dy dz dt - \rho' J' dy dz dt = \varepsilon \frac{\partial \rho}{\partial t} dx dy dz dt$$

Soit à partir des relations précédentes :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\rho B_1 \frac{\partial \nu}{\partial x} \right) = \varepsilon \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

Lorsque l'on connaît une relation entre ν et ρ (équation d'état du gaz parfait $\nu = \rho \frac{RT}{Mc}$), on a :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(B_1 \nu \frac{\partial \nu}{\partial x} \right) = \varepsilon \frac{\partial \nu}{\partial t}$$

Soit

$$\boxed{\text{II},3,4} \quad \frac{\partial}{\partial x} \left(B_1 \frac{\partial \nu^2}{\partial x} \right) = 2\varepsilon \frac{\partial \nu}{\partial t}$$

Dans le cas où B_1 est indépendant de la pression, on obtient :

$$\boxed{\text{II},3,4} \quad \frac{\partial^2 \nu^2}{\partial x^2} = \frac{2\varepsilon}{B_1} \cdot \frac{\partial \nu}{\partial t}$$

Ces deux dernières relations peuvent évidemment être généralisées au cas d'un écoulement tridimensionnel, en utilisant le laplacien de ν^2

$$\boxed{\text{II},3,5} \quad \Delta(\nu^2) = \frac{2\varepsilon}{B_1} \cdot \frac{\partial \nu}{\partial t}$$

On peut obtenir des expressions analogues en partant de $\boxed{\text{II},2,1}$ ou $\boxed{\text{II},2,4}$, dans le premier cas, on aura :

$$\boxed{\text{II},3,6} \quad \frac{\partial}{\partial x} \left(B \frac{\partial \nu}{\partial x} \right) = \varepsilon \frac{Mc}{RT} \cdot \frac{\partial \nu}{\partial t}$$

A partir de $\boxed{\text{II},2,4}$, on obtiendrait une expression du même type, puisqu'en milieu gazeux, à température constante, les pressions sont proportionnelles aux concentrations ($\nu = cRT$)

$$\boxed{\text{II},3,7} \quad \frac{\partial}{\partial x} \left(K \frac{\partial \nu}{\partial x} \right) = \varepsilon \frac{\partial \nu}{\partial t}$$

II. 4 - COEFFICIENTS DE PERMEABILITE ET COEFFICIENT DE DIFFUSION EXPLICITE

Par suite de l'analogie qui existe entre les expressions obtenues et les lois de FICK, on peut également ramener l'écoulement d'un gaz dans un milieu poreux à un écoulement dans un milieu homogène, à condition de raisonner comme si le milieu était continu, c'est-à-dire comme si l'on pouvait considérer le fluide comme dissous dans le solide; on peut alors définir un coefficient de diffusion effectif D_e qui serait relatif à un milieu équivalent supposé homogène.

L'expression de la deuxième loi de FICK devient :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_e \frac{\partial c}{\partial x} \right) = \frac{\partial c}{\partial t}$$

expression qui peut s'écrire aussi, dans le cas de l'écoulement isotherme d'un gaz :

$$\boxed{\text{II},4,1} \quad \frac{\partial}{\partial x} \left(D_e \frac{\partial h}{\partial x} \right) = \frac{\partial h}{\partial t}$$

On peut en déduire les relations liant le coefficient de diffusion effectif aux différents coefficients de perméabilité en comparant $\boxed{\text{II},4,1}$ à $\boxed{\text{II},3,4}$, $\boxed{\text{II},3,6}$ et $\boxed{\text{II},3,7}$

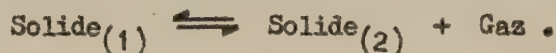
$$\boxed{\text{II},4,2} \quad D_e = \frac{B_1 h}{\varepsilon} = \frac{B}{\varepsilon} \cdot \frac{RT}{886} = \frac{K}{\varepsilon}$$

CHAPITRE III

ETABLISSEMENT ET DISCUSSION DE L'EQUATION DE LA PRESSION A L'INTERIEUR D'UN LIT POREUX INCONSOLIDE

III. I. Loi de pression dans un lit réactionnel situé dans une nacelle en "cul-de-sac".

Nous nous proposons d'étudier la décomposition thermique d'un solide pulvérulent, situé dans une nacelle, en un autre solide pulvérulent et un gaz, dans le cas où la réaction chimique est parfaitement réversible :



Les conditions expérimentales sont imposées par l'utilisation d'une méthode thermogravimétrique, où l'échantillon est placé dans une nacelle en "cul-de-sac" : les échanges gazeux entre la masse solide pulvérulente et le milieu extérieur se font nécessairement à travers le lit solide inconsolidé disposé sans tassement dans la nacelle.

Il n'est possible de prévoir la marche de la réaction que dans la mesure où l'on peut déterminer la distribution de pression à l'intérieur de l'échantillon. Cette distribution peut être représentée par une relation du type [II.3.4] ou [II.3.7], mais en appliquant à ce problème les études théoriques développées par THIELE (31) puis par WHEELER (32), on peut obtenir une forme plus immédiatement utilisable, comme l'ont montré BARRET et BONNETAIN (9) (33), à la suite d'études plus ou moins développées sur le mécanisme de réactions catalytiques ou le calcul de réacteurs (34) à (37). A partir des lois de la diffusion, la théorie de THIELE et WHEELER se propose de déterminer la variation de concentration sur l'interface solide-fluide au sein d'un grain

poreux plongé dans un fluide. Ces résultats, obtenus pour un grain poreux peuvent être transposés à l'échelon d'un tas de grains constituant un milieu poreux inconsolidé ; on peut conduire le calcul en assimilant le milieu poreux à un milieu homogène équivalent, après avoir défini un coefficient de diffusion effectif D_e à partir du coefficient de perméabilité [II.4] ; mais on peut mener tout aussi bien un raisonnement semblable à partir des relations d'écoulement, issues de la loi de DARCY, d'un fluide à travers un milieu poreux ; les conditions expérimentales conduisent alors à utiliser comme paramètre pression au lieu de concentration, ce qui n'introduit pas de difficultés particulières, dans le cas d'un écoulement isotherme, où pressions et concentrations sont proportionnelles.

Le lit solide, constitué de grains placés dans une nacelle cylindrique, a des dimensions très grandes comparativement à celles des grains. Nous supposerons les grains non poreux et nous ne considérerons pas les phénomènes de transport à l'intérieur de ceux-ci. La pression gazeuse p_0 au voisinage de l'échantillon, maintenu à température constante, seule valeur expérimentalement connue de la pression, est maintenue constante ; pendant la réaction, il existe, entre la surface du lit et le fond de la nacelle, un gradient de pression tel que la pression croisse de façon monotone en fonction de la profondeur, selon une courbe dont nous nous proposons de déterminer l'équation mathématique. L'existence de ce gradient de pression n'importe évidemment que dans la mesure où la vitesse de la réaction étudiée dépend effectivement de la pression.

Considérons, dans un lit cylindrique, deux surfaces équipotentiellles, planes, infiniment voisines, d'aire A et d'abscisses x et $x + dx$. Pour le degré d'avancement α , la vitesse de réaction de décomposition, mesurée par le débit gazeux, c'est-à-dire par exemple la masse de gaz écoulé par unité de temps est, à température constante, une fonction de l'écart de pression entre la pression d'équilibre P et la pression moyenne p régnant dans l'élément de volume $A dx$: la vitesse s'annule nécessairement lorsque la pression p atteint la valeur d'équilibre. En fait, dans un lit poreux en décomposition

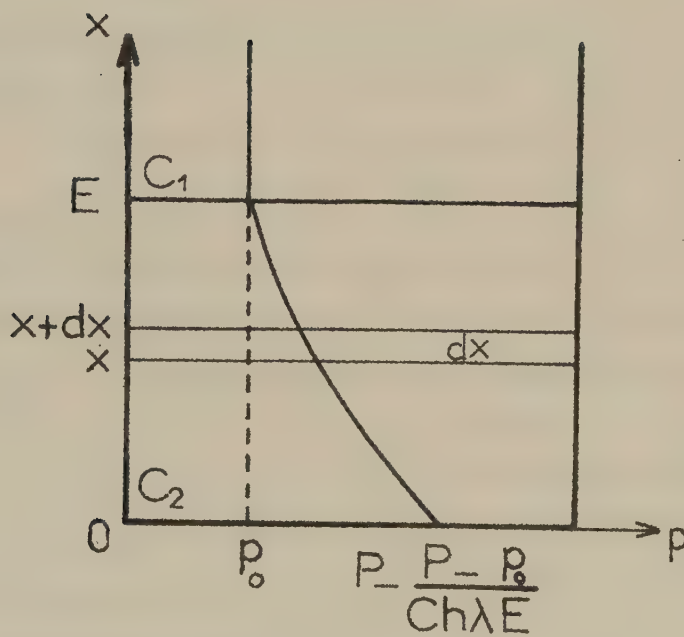


Fig. III . 1 . I

Variation de la pression à l'intérieur
d'un lit poreux inconsolidé de symétrie plane

la pression d'équilibre P ne peut être atteinte en aucun point de l'échantillon mais la vitesse diminue lorsque l'écart s'affaiblit. D'autre part, comme une réaction chimique entre un solide et un gaz est localisée à l'interface solide-gaz, la vitesse de réaction est proportionnelle à l'aire de cet interface ; en appelant s_α l'aire de cet interface par unité de volume, la vitesse dv dans l'élément de volume est de la forme :

$$[\text{III.1.1}] \quad dv = k s_\alpha A (P - p) dx$$

A partir de l'exemple qui vient d'être traité, on peut envisager plusieurs problèmes définis par leurs conditions aux limites :

- a - Lit à paroi supérieure "perméable" C_1 et paroi inférieure "imperméable" C_2 .
- b - Lit limité par deux parois planes perméables soumises à un pompage symétrique.
- c - Lit à paroi supérieure perméable d'épaisseur semi-infinie.

Le degré d'avancement α , pour lequel a été établi [III.1.1], représente le degré d'avancement global de la réaction, c'est-à-dire la fraction consommée à l'instant t du nombre d'équivalents-grammes de la phase solide primitive, égale au rapport du nombre de moles de gaz dégagées à l'instant t , au nombre total de moles de gaz existant combinées dans l'échantillon primitif.

A travers la surface équipotentielle d'abscisse x , le débit gazeux massique est :

$$\left(\frac{dq}{dt} \right)_x = - A B \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_x$$

et à travers la surface équipotentielle d'abscisse $x + dx$,

$$\left(\frac{dq}{dt} \right)_{x+dx} = - A B \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_{x+dx} = - A B \frac{\partial p}{\partial x} - AB \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} dx$$

En régime stationnaire, il y a conservation de la matière, à température et pression constante : le débit à travers x , augmenté du débit réactionnel à l'intérieur du volume $A dx$, doit être égal au débit à travers $x + dx$,

$$[III.1.2.] \quad \left(\frac{dv}{dt} \right)_x + dv = \left(\frac{dv}{dt} \right)_{x+dx}$$

Soit, au degré d'avancement considéré ,

$$[III.1.3.] \quad \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = - \frac{k s_{\alpha}}{B} (P - p)$$

Cette équation différentielle du deuxième ordre, qui fournit après intégration la loi de variation de p en fonction de x , n'est linéaire à coefficient constant que dans la mesure où, à un degré d'avancement donné, la quantité $\frac{k s_{\alpha}}{B}$, c'est-à-dire, en fait, s_{α} , est indépendante de x dans toute l'épaisseur du lit, ce qui peut être réalisé de deux façons différentes : ou bien s_{α} conserve une valeur constante s_0 quel que soit le degré d'avancement dont il est indépendant, ou bien s_{α} est fonction du degré d'avancement mais garde une même valeur à un instant donné dans toute l'épaisseur du lit.

En posant :

$$\lambda_{\alpha}^2 = \frac{k s_{\alpha}}{B} \quad U = P - p$$

l'équation [III.1.3.] prend la forme :

$$\frac{d^2 U}{dx^2} - \lambda_{\alpha}^2 U = 0$$

Elle admet comme solution générale :

$$U = \beta_1 e^{\lambda_{\alpha} x} + \beta_2 e^{-\lambda_{\alpha} x}$$

où β_1 et β_2 sont des constantes déterminées à partir des conditions aux limites. D'une part, sur la paroi supérieure C_1 du lit, pour $x = E$, il règne une pression p_0 , pression de la phase gazeuse au voisinage de l'échantillon :

$$U_0 = P - p_0 = \beta_1 e^{\lambda_{\alpha} E} + \beta_2 e^{-\lambda_{\alpha} E}$$

D'autre part, en considérant le cas où le plan C_2 , pour $x = 0$, matérialisé par le fond de la nacelle, est imperméable, le flux de matière s'annule en fin de réaction,

$$\left(\frac{dp}{dx} \right)_{x=0} = - \left(\frac{dv}{dx} \right)_{x=0} = \beta_1 - \beta_2 = 0$$

Donc, pour un taux d'avancement donné α , la variation de la pression à l'intérieur du lit est représenté par la chaînette d'équation :

$$[\text{III. 1.4}] \quad \frac{P - p}{P - p_0} = \frac{\text{ch } \lambda_\alpha x}{\text{ch } \lambda_\alpha E}$$

Pour $x = 0$, $\text{ch } \lambda x = 1$; on a :

$$\frac{P - p}{P - p_0} = \frac{1}{\text{ch } \lambda_\alpha E}$$

Comme $\lambda_\alpha E$ demeure supérieur à 0, on en tire :

$$\frac{P - p}{P - p_0} < 1 \quad \text{ou} \quad p > p_0$$

Dans toute l'épaisseur du lit, p demeure toujours supérieur à p_0 mais s'en rapproche d'autant plus que $\lambda_\alpha E$ est plus petit.

L'équation différentielle [III.1.3.] peut prendre toutefois une forme adimensionnelle :

$$\frac{d^2 \psi}{d \mathcal{F}^2} - \psi = 0$$

en se donnant le système de coordonnées réduites

$$\mathcal{F} = \frac{x}{(x_u)_\alpha} = \lambda_\alpha x$$

$$\psi = \frac{U}{p_0} = \frac{P - p}{p_0}$$

On se définit ainsi une coordonnée linéaire réduite ξ à partir de "l'unité naturelle de longueur" $(x_u)_\alpha$ du système ; elle n'est indépendante de p_0 que si le débit est d'ordre 1 par rapport à l'écart de pression :

$$(x_u)_\alpha = \frac{1}{\lambda_\alpha} = \sqrt{\frac{B}{k s_\alpha}}$$

La quantité $e = \frac{E}{(x_u)_\alpha} = \lambda_\alpha E$ apparaît ainsi comme l'épaisseur du lit comptée en unité naturelle de longueur : c'est l'épaisseur réduite du lit, appelée en catalyse hétérogène "critère de THIELE" dans le cas de l'épaisseur d'un grain poreux.

Remarque : Telle qu'elle vient d'être définie, la constante de vitesse k admet comme équation aux dimensions $[T] [L]^{-1}$ et semble assimilable à l'inverse d'une vitesse linéaire. Comme le rapport du coefficient de perméabilité à la constante de vitesse est assimilable à une longueur,

$$\frac{B}{k} = [L]$$

k possède en fait la signification d'une perméabilité par unité de longueur ou "perméavité" ; ce résultat est valable quelle que soit la convention utilisée pour exprimer la vitesse de réaction.

III.2. Expression, au degré d'avancement α , de la vitesse globale de la réaction chimique dans un lit à symétrie plane, en régime stationnaire. Conséquences.

Si l'aire de section droite du lit reste constante et la face C_2 imperméable, comme nous venons de le poser, la vitesse de la réaction chimique dans l'ensemble du lit est égale au débit de gaz traversant la surface libre C_1 : elle est donc proportionnelle au gradient de pression sur l'interface C_1 :

$$v = A [Q_{\alpha}]_{x=E} = -AB \left(\frac{dp}{dx} \right)_{x=E} = AB(P-p_0) \lambda_{\alpha} \left[\frac{\text{sh } \lambda_{\alpha} x}{\text{ch } \lambda_{\alpha} E} \right]_{x=E}$$

Soit :

$$[III.2.1] \quad v_{\alpha} = \frac{AB(P-p_0)}{E} \lambda_{\alpha} E \text{ th } \lambda_{\alpha} E$$

On pourrait tout aussi bien écrire d'ailleurs qu'au degré d'avancement α , la vitesse globale de la réaction représente la totalité du gaz apparu dans le lit :

$$v = \int_{\text{lit}} dv = -AB \int_0^E \frac{d^2 p}{dx^2} dx = -AB \left| \frac{dp}{dx} \right|_0^E$$

On retrouve le résultat précédent. La présence d'une tangente hyperbolique rend cette expression complexe ; on peut toutefois préciser deux cas limites :

$A - \lambda_{\alpha} E$ est petit : posons $\lambda_{\alpha} E < 0,2$

$\text{th } \lambda_{\alpha} E$ est alors assimilable à $\lambda_{\alpha} E$ (pour $\lambda_{\alpha} E = 0,2$, $\text{th } \lambda_{\alpha} E = 0,195$) ; on a :

$$[III.2.2] \quad k < 0,04 \frac{B}{E^2 s_{\alpha}}$$

et p reste alors peu différent de p_0 dans toute l'épaisseur du lit, $p \simeq p_0$: la réaction se déroule en régime de contact uniforme ; on obtient alors :

$$v = \frac{AB(P-p_0)}{E} \cdot E^2 \cdot \frac{k s_{\alpha}}{B} = k s_{\alpha} AE (P-p_0)$$

L'intégration de l'équation différentielle [III.1.3] n'est possible que dans la mesure où s_{α} est indépendant de x ; cette condition impose que la réaction se déroule de façon identique dans chaque grain du lit ; le degré d'avancement global coïncide alors avec le degré d'avancement local sur chaque grain. La réaction doit donc être en phase dans tous les grains du lit et ceux-ci doivent avoir des formes et des dimensions identiques, comme nous l'avons montré pour des grains possédant la symétrie sphérique (69) ; elle doit donc se dérouler non seulement en régime de contact uniforme entre les grains et le gaz, mais aussi en régime d'attaque uniforme.

où la réaction sur l'ensemble des grains du lit est l'image de la réaction sur un seul grain.

Lorsque la couche formée sur un grain est imperméable ou plus ou moins poreuse et qu'elle règle l'écoulement du gaz au niveau d'un grain, la loi globale continue à décrire la transformation dans un grain, puisque l'écoulement intergranulaire n'est pas régulateur ; la marche de la réaction, par exemple, peut être de nature parabolique par suite d'une diffusion à travers la couche poreuse de la phase formée autour d'un grain.

Si le volume du lit et le volume des grains ne changent pratiquement pas au cours de la réaction, la porosité intergranulaire n'est pas modifiée et le débit de gaz à travers la frontière limitant chaque grain est uniquement fonction du degré d'avancement α ; la vitesse est proportionnelle à la surface de la phase initiale restant à l'intérieur de chaque grain, soit, pour l'ensemble du lit, à la surface $S_\alpha = A E s_\alpha$:

$$[\text{III.2.3}] \quad v_\alpha = k (P - p_0) S_\alpha$$

Le degré d'avancement α est proportionnel à la masse consommée $M_0 - M$ de la phase solide initiale et par suite à son volume, puisque la réaction globale est la somme des réactions sur chaque grain.

$$[\text{III.2.4}] \quad \alpha = \frac{M_0 - M}{M_0} = \frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{m_0 - m}{m}$$

en appelant M_0 et V_0 la masse initiale et le volume initial de la phase solide en réaction, M et V sa masse et son volume restant à l'instant t , m_0 la masse totale de gaz combiné dans cette phase et m la masse de gaz restant combiné à l'instant t . A partir des hypothèses faites précédemment, on en déduit : $v = \frac{dm}{dt} = - m_0 \frac{d\alpha}{dt}$

Lorsque les grains du lit ont une forme simple connue, une relation lie la surface d'un grain à son volume, donc au taux d'avancement α ; ainsi, on a :

- dans le cas de grains sphériques : $S(\alpha) = S_0 (1 - \alpha)^{2/3}$
- dans le cas de grains cylindriques : $S(\alpha) = S_0 (1 - \alpha)^{1/2}$
- dans le cas de plaquettes : $S(\alpha) = S_0$

L'expression de la vitesse devient :

$$[III.2.5] \quad - \frac{d\alpha}{dt} = \frac{k}{m_0} (P - p_0) S(\alpha)$$

Par intégration, on tire facilement la loi qui régit la marche de la réaction, tout au moins dans les cas simples.

Remarque : La surface volumique s_0 d'un échantillon est connue à partir de sa surface spécifique σ et de sa masse spécifique $\rho : s_0 = \sigma \rho$. Pendant le déroulement d'une réaction, s_α décroît depuis sa valeur s_0 à l'instant initial jusqu'à 0 ; si l'inégalité [III.2.2] est vérifiée à l'instant initial, elle demeure constamment vérifiée pour toute valeur de α .

B - $\lambda_\alpha E$ grand : posons $\lambda_\alpha E > 2$

th $\lambda_\alpha E$ est alors assimilable à 1 (th $\lambda_\alpha E = 0,985$ pour $\lambda_\alpha E = 2$) ; on a :

$$k > 4 \frac{B}{E^2 s_\alpha}$$

La réaction se déroule alors en régime de diffusion.

La loi de variation de la pression à l'intérieur du lit [III.1.4] montre que la pression croît rapidement, à mesure que l'on s'enfonce plus profondément dans le lit (fig. III.2.1). La vitesse de réaction au degré d'avancement global α s'exprime alors sous la forme :

$$v_\alpha = A (P - p_0) \sqrt{k s_\alpha B}$$

Comme nous l'avons indiqué plus haut, cette expression de la vitesse n'est valable et correcte que si la quantité $\frac{k s_\alpha}{B}$, en fait s_α , conserve une même valeur et reste indépendant de x à tous les niveaux pour le degré d'avancement global α , sinon l'équation différentielle [III.1.3] n'est plus linéaire à coefficient constant. Or, la

variation rapide de la pression à l'intérieur du lit entraîne une variation de la vitesse de consommation des grains à chaque niveau et le volume restant des grains n'est plus le même dans toute l'épaisseur du lit, même si ceux-ci ont des formes et des dimensions identiques au départ. Il s'en suit que le degré d'avancement local dans un grain, lié à sa forme géométrique, est différent du degré d'avancement global α et dépend de la position de ce grain dans le lit ; par suite s_α est en général une fonction de x , même si les grains appartiennent à une forme géométrique simple à symétrie sphérique ou cylindrique. Pour se replacer dans des conditions permettant l'intégration de [III.1.3], on pourrait à la rigueur envisager que l'erreur commise en remplaçant $s_\alpha(x)$ par sa valeur moyenne $\bar{s}_\alpha$ telle que :

$$\bar{s}_\alpha = \frac{1}{E} \int_0^E s_\alpha(x) dx$$

reste peu importante, mais il apparaît mathématiquement très difficile de déterminer la loi de variation de $s_\alpha(x)$ en fonction de x . Ce n'est que dans le cas de symétrie plane, avec des grains plats de grande surface par rapport à l'épaisseur, que la surface volumique s_α demeure indépendante du degré d'avancement local : tant que la réaction n'est pas terminée dans un grain, on a $s_\alpha = s_0 = \sigma \rho$ quel que soit x ; plus généralement s_α ne peut être que constant ou bien nul quand la phase initiale est épuisée. Dans ce régime, la marche globale de la réaction ne représente pas le déroulement de la réaction sur un grain et n'est plus l'image de l'ensemble des réactions locales.

Cependant, même en symétrie plane, l'expression précédente cesserait d'être valable si la couche de produit formé sur la surface de chaque grain avait une perméabilité suffisamment faible pour créer un gradient local de pression non négligeable à l'intérieur d'un grain ; la vitesse de consommation du grain, variant sous l'effet de ce gradient, s'en trouverait modifiée et la constante de vitesse k cesserait de conserver la même valeur à tous les niveaux du lit : pour poursuivre le calcul, on retrouverait des difficultés très semblables à celles soulevées par la variation de s_α à l'intérieur du lit.

On peut étendre à certains cas les résultats de la symétrie plane ; par exemple, en symétrie cylindrique ou sphérique, aux premiers instants de la réaction, la couche consommée garde une épaisseur assez faible par rapport au rayon des grains pour être assimilée à une couche plane en première approximation : les grains de symétrie cylindrique ou sphérique sont implicitement ramenés à des grains plats équivalents de même surface spécifique externe. Il en serait sensiblement de même dans le cas où la constante de vitesse ne dépendrait pas de la géométrie des grains (réactions en chaînes branchées dans le volume du type PROUT et TOMPKINS).

Quoi qu'il en soit, dans les conditions ou dans le domaine où l'on peut admettre la constance de s_α ,

$$s_\alpha = s_0 = \sigma \rho$$

la vitesse globale de la réaction demeure constante.

$$[III.2.6] \quad v_\alpha = v_0 = A (P - p_0) \sqrt{k \sigma \rho B}$$

En réalité, ce résultat n'est valable qu'à proximité de l'instant initial car une couche de produit de réaction va progressivement s'épaissir à la surface du lit et contribuer à ralentir la vitesse en freinant l'écoulement gazeux. Quant à la vitesse de consommation des grains en un instant donné, elle est beaucoup plus grande à la surface libre du lit que dans le reste de l'échantillon et, à mesure que l'on s'enfonce, cette décroissance est approximativement exponentielle ; tant que la réaction se déroule en régime de diffusion, en début de réaction on a :

$$[q_\alpha]_x = [q_\alpha]_E \frac{\sinh \lambda_\alpha x}{\sinh \lambda_\alpha E}$$

et, à la surface libre, le débit gazeux peut être cent fois plus grand qu'au fond du lit : la réaction semble ainsi progresser selon un front réactionnel depuis la surface libre vers le fond de la nacelle.

Si la perméabilité intergranulaire est conservée dans les deux cas, il est facile de définir l'épaisseur E' d'un lit qui, en régime d'attaque uniforme, dans les mêmes conditions de pression et de température, se décomposerait au début de la réaction avec une même vitesse :

$$v = \frac{AB(P - p_0)}{E} \lambda_0 E \operatorname{th} \lambda_0 E = \frac{AB(P - p_0)}{E'_0} E'^2 \frac{k_s}{B}$$

D'où, puisque $\operatorname{th} \lambda E \sim 1$,

$$E'_0 = \frac{1}{\lambda_0} = (x_u)_0$$

En régime de diffusion net, l'épaisseur du lit équivalente au régime d'attaque uniforme est de l'ordre de grandeur de l'unité naturelle de longueur.

III.3 - Equations de la pression, à degré d'avancement donné, dans des lits à symétrie cylindrique ou sphérique.

On peut généraliser les résultats que nous venons d'établir au cas d'un lit de forme quelconque, à partir de l'équation donnant la loi de pression au degré d'avancement α , en utilisant le laplacien de p :

$$[\text{III.3.1}] \quad \Delta p + \frac{k_s \alpha}{B} (P - p) = 0$$

Nous retiendrons les deux cas particuliers où les lits possèdent des symétries cylindriques ou sphériques, bien que l'intérêt pratique de tels lits apparaisse assez limité dans l'étude des réactions envisagées ; comme on peut mettre en évidence des régimes extrêmes de réaction très semblables à ceux existant en symétrie plane, nous ne ferons qu'esquisser le raisonnement permettant d'atteindre ce résultat.

A - Lit à symétrie cylindrique : Le lit admet un axe de révolution et peut être assimilé à un cylindre dont la longueur, notablement supérieure au diamètre, peut être considérée comme constante pendant toute la durée de la réaction : le phénomène est identique dans les diverses sections droites et seul intervient, comme variable, le rayon r . L'équation générale est alors, au degré d'avancement α :

$$\frac{d^2 p}{dr^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{dp}{dr} + \frac{k s \alpha}{B} (P - p) = 0$$

Elle peut se mettre sous forme adimensionnelle en posant $P_0 \psi = P - p$ et

$$\xi = r \sqrt{\frac{k s \alpha}{B}} = \frac{r}{(r_u)_{\alpha}} \quad \text{où } (r_u)_{\alpha} \text{ représente l'unité naturelle de}$$

longueur du système :

$$\frac{d^2 \psi}{d \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{d \psi}{d \xi} - \psi = 0$$

On obtient une équation de BESSEL hyperbolique d'ordre nul qui admet $I_0(\xi)$ comme solution particulière et $\beta_0 I_0(\xi)$ comme solution générale si, pour un degré d'avancement α , $\lambda_{\alpha}^2 = \frac{k s \alpha}{B}$ est effectivement indépendant de r . La constante d'intégration β_0 est déterminée par les conditions aux limites. En appelant r_0 le rayon initial du cylindre, on obtient ainsi la variation de la pression à l'intérieur d'un lit cylindrique :

$$\frac{P - p}{P - p_0} = \frac{I_0(\lambda_{\alpha} r)}{I_0(\lambda_{\alpha} r_0)}$$

La vitesse de la réaction chimique est égale au débit gazeux traversant la surface libre du cylindre :

$$\begin{aligned} v_{\alpha} &= AB \left[Q \right]_{r=r_0} = -2\pi r_0 LB \left(\frac{\partial p}{\partial r} \right)_{r=r_0} \\ &= 2\pi r_0 LB (P - p_0) \frac{\lambda_{\alpha} \left[I_0'(\lambda_{\alpha} r) \right]_{r=r_0}}{I_0(\lambda_{\alpha} r_0)} \end{aligned}$$

Soit :

$$v_{\alpha} = 2\pi LB (P - p_0) \lambda_{\alpha} r_0 \frac{I_1(\lambda_{\alpha} r_0)}{I_0(\lambda_{\alpha} r_0)}$$

1) $\lambda_{\alpha} r_0$ est petit : $\lambda_{\alpha} r_0 < 0,4$. Le rapport $\frac{I_1(\lambda_{\alpha} r_0)}{I_0(\lambda_{\alpha} r_0)}$ est assimilable à $\frac{\lambda_{\alpha} r_0}{2}$ (pour $\lambda_{\alpha} r_0 = 0,4$ le rapport vaut 0,196) ; on retrouve

l'expression de la vitesse en régime d'attaque uniforme :

$$v_{\alpha} = k (P - p_0) S_{\alpha}$$

2) $\lambda_{\alpha} r_0$ est grand : $\lambda_{\alpha} r_0 > 8$. Le rapport $\frac{I_1(\lambda_{\alpha} r_0)}{I_0(\lambda_{\alpha} r_0)}$ tend vers l'unité (pour $\lambda_{\alpha} r_0 = 8$ le rapport vaut 0,94) ; la vitesse prend la forme :

$$v_{\alpha} = A (P - p_0) \sqrt{k s_{\alpha} B}$$

dans la mesure où $k s_{\alpha}$ ne varie pas pendant le déroulement de la réaction.

B - Lit à symétrie sphérique : Le lit est assimilé à une sphère de rayon r_0 et les surfaces isobares sont des sphères concentriques. L'équation prend alors la forme :

$$\frac{d^2 p}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dp}{dr} + \frac{k s_{\alpha}}{B} (P - p_0) = 0$$

et peut se mettre sous forme adimensionnelle

$$\frac{d^2 \psi}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} \cdot \frac{d\psi}{d\xi} - \xi = 0$$

Avec les mêmes restrictions que précédemment, elle admet comme solution particulière $\frac{\text{sh } \lambda r}{\lambda}$ et comme solution générale $\beta_0 \cdot \frac{\text{sh } \lambda r}{\lambda}$. La constante d'intégration est déterminée par les conditions aux limites et, au degré d'avancement α , on obtient la loi de variation de la pression à l'intérieur du lit :

$$\frac{P - p}{P - p_0} = \frac{r_0}{r} \cdot \frac{\text{sh } \lambda_\alpha r}{\text{sh } \lambda_\alpha r_0}$$

Au degré d'avancement α , la vitesse de la réaction est égale au débit gazeux à travers la surface extérieure du lit :

$$v_\alpha = -AB \left(\frac{dp}{dr} \right)_{r=r_0} = 4\pi B r_0 \left[\lambda_\alpha r_0 \text{Coth } \lambda_\alpha r_0 - 1 \right]$$

et l'on peut encore mettre en évidence les deux régimes extrêmes de réaction

1) $\lambda_\alpha r_0$ est petit : $\lambda_\alpha r_0 < 0,2$; la quantité $\left[\lambda_\alpha r_0 \text{Coth } \lambda_\alpha r_0 - 1 \right]$ est assimilable à $\frac{\lambda_\alpha^2 r_0^2}{3}$ (elle vaut 0,0133 pour $\lambda_\alpha r_0 = 0,2$) ; on retrouve

l'expression de la vitesse en régime d'attaque uniforme :

$$v = k (P - p_0) S_\alpha$$

2) $\lambda_\alpha r_0$ est grand : Si $\lambda_\alpha r_0$ est supérieur à 4, on peut considérer que

la quantité $\left[\lambda_\alpha r_0 \text{Coth } \lambda_\alpha r_0 - 1 \right]$ est approximativement assimilable à

$\lambda_\alpha r_0$; moyennant les restrictions posées précédemment, $k S_\alpha$ indépendant de r , on retrouve l'expression de la vitesse en régime d'attaque uniforme :

$$v = A (P - p_0) \sqrt{k S_\alpha B}$$

III.4. Généralisation et discussion des résultats.

Les résultats qui viennent d'être établis, mettent en évidence l'existence de deux régimes distincts de réaction, correspondant aux deux cas limites envisagés, quel que soit le type de symétrie simple du lit poreux.

Dans le régime d'attaque uniforme, la vitesse globale du phénomène correspond à une participation simultanée de tous les grains du lit à la réaction et elle n'est pas influencée par la perméabilité intergranulaire ; la pression p du gaz à l'intérieur de la poudre reste très sensiblement constante et égale à p_0 . Expérimentalement, ce régime, qui correspond à des conditions très particulières imposées par l'inégalité $\lambda_d E$ (ou $\lambda_\alpha r_0$) inférieure à 0,2, ne peut se manifester que dans un lit de très faible épaisseur, formé de grains identiques, à une température où la réaction est suffisamment lente.

La vitesse de la réaction est limitée par l'écoulement gazeux à travers le lit dans le second cas limite ; comme en régime de KNUDSEN, l'écoulement gazeux peut être assimilé à un flux diffusionnel, nous conviendrons de dire que la réaction se déroule en régime de diffusion ; tant que ce régime subsiste, la réaction semble progresser selon un front réactionnel.

On peut généraliser au cas d'un lit de forme quelconque en comparant la vitesse v_D en régime de diffusion à celle que l'on obtiendrait, dans des conditions identiques, en régime d'attaque uniforme v_A , où les phénomènes de diffusion n'apportent aucun freinage à la réaction chimique, à l'aide du rapport $\theta = \frac{v_D}{v_A}$ en début de réaction ; θ , qui est appelé coefficient d'utilisation du lit en cinétique hétérogène, représente la fraction d'épaisseur de ce lit dans laquelle la réaction en régime d'attaque uniforme se déroulerait avec la même vitesse. En utilisant les unités naturelles de longueur, on a :

en symétrie plane :
$$\theta = \frac{\text{th } e_0}{e_0}$$

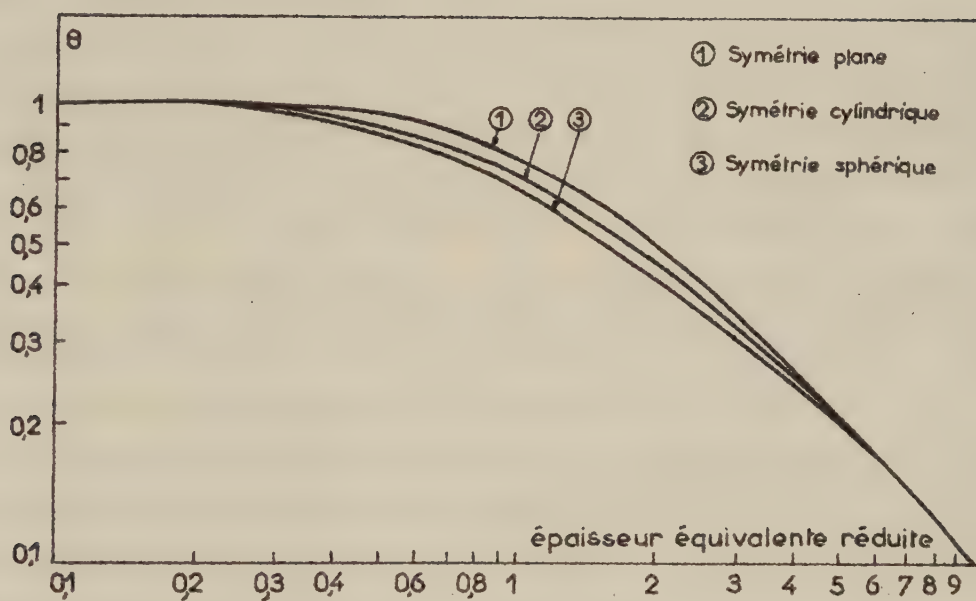


Fig. III . 4 . I

Variation de Θ en fonction de l'épaisseur équivalente réduite

$$\text{en symétrie cylindrique} \quad \theta = \frac{2}{(r_u)_0} \cdot \frac{I_1[(r_u)_0]}{I_0[(r_u)_0]}$$

$$\text{en symétrie sphérique} \quad \theta = \frac{3 (r_u)_0 \coth (r_u)_0 - 1}{(r_u)_0^2}$$

Pour comparer ces valeurs de θ entre elles, on peut ramener les grains de symétrie cylindrique ou sphérique à des grains plats équivalents de même surface spécifique ; l'épaisseur équivalente est égale au tiers du rayon de la sphère ou à la moitié du rayon du cylindre. La figure III.4.I représente les variations de θ en fonction de l'épaisseur équivalente ; les trois courbes sont confondues au voisinage de leur asymptote commune, $\theta = 1$ pour $e_0 < 0,2$ et $\theta = \frac{1}{e}$ pour $e_0 > 4$; de plus, comme elles demeurent toujours très proches les unes des autres, les phénomènes restent semblables dans le domaine intermédiaire et les résultats précédents peuvent être généralisés à des lits de forme quelconque.

Mais il faut souligner les limites de ces considérations théoriques qui ne sont valables qu'en première approximation. Elles se rapportent en effet à un lit réactionnel dans lequel on suppose que les caractéristiques de texture restent identiques aux caractéristiques initiales d'un bout à l'autre du raisonnement : le lit est envisagé dans son ensemble, comme un milieu bien déterminé, de perméabilité constante, traversé par un écoulement gazeux en régime de KNUDSEN ; il n'est pas tenu compte de la structure réelle du lit et la notion de grains comme constituant du lit n'est introduite que très indirectement, à propos de l'évolution éventuelle dans le temps de la surface volumique de la phase en réaction ; enfin, la microporosité intragranulaire est supposée négligeable (38). A un instant donné de la réaction, le dégagement gazeux au niveau d'un grain s'effectue sous une couche de produit formé d'épaisseur croissante, plus ou moins perméable ; il faut tenir compte non seulement de la perméabilité du lit à l'instant initial, mais encore de la perméabilité de la couche formée : les caractéristiques globales du milieu vont évoluer en même temps que la réaction. Il est possible de tenir compte de cette modification lorsque la perméabilité de la couche formée peut être considérée comme constante,

l'écoulement gazeux obéissant à la loi de DARCY. Ce n'est que dans la mesure où la vitesse d'écoulement à travers la couche de produit formé n'est pas régulatrice que la réaction se poursuit comme si cette couche n'existait pas.

Cette théorie n'apparaît donc valable en toute rigueur qu'au voisinage de l'instant initial, où l'évolution du lit est suffisamment peu avancée pour que les modifications entraînées par la réaction puissent être tenues comme négligeables. Elle permet cependant de rendre compte de l'allure de la marche de la réaction et d'en fournir une interprétation lorsque les caractéristiques de texture de la phase formée demeurent très approximativement semblables à celles de la phase solide initiale.

Il convient en terminant de noter que si les considérations théoriques qui viennent d'être développées se proposent de représenter l'évolution d'un système vers la décomposition, il est toujours possible, formellement du moins, de transposer les résultats pour figurer une évolution de la réaction vers la formation ; mais ils ne pourraient être applicables que dans la mesure où les processus cinétiques et les phénomènes régulateurs sont rigoureusement identiques : ce sont les résultats expérimentaux seuls qui fournissent la justification de cette transposition.

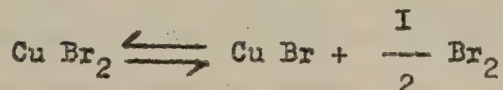
CHAPITRE IV

TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES

IV. I - PREPARATIONS DU BROMURE CUIVREUX ET DU BROMURE CUIVRIQUE.

Pour vérifier expérimentalement les résultats fournis par l'étude théorique développée au chapitre précédent, il s'est révélé nécessaire d'effectuer un choix parmi les corps susceptibles d'être utilisés. Les raisons qui ont conduit à choisir le bromure cuivrique, sont multiples :

La raison primordiale qui a guidé ce choix, est la parfaite réversibilité de la réaction:



ce système pouvant être ainsi étudié dans des conditions thermodynamiques simples. La vitesse et le sens d'évolution du système sont en outre sous la dépendance directe de la pression.

D'autre part, les tensions d'équilibre sont mesurables à des températures relativement basses, comprises entre 100 et 200° C; dans cet intervalle de température, les vitesses de réaction sont notables et nullement freinées par les processus de germination, comme c'est le cas dans la chloruration des chlorures cuivreux, mercurieux ou thaleux (39).

D'autres raisons, d'importance moindre mais non négligeable, résultent de considération de commodités expérimentales, en particulier la facilité de préparation du bromure cuivrique, et du bromure cuivreux, à l'état pur et bien défini. La différence de couleur enfin, entre le bromure cuivrique noir et le bromure cuivreux blanc peut éventuellement permettre de suivre qualitativement le déroulement de la réaction.

Le choix d'un tel système n'est cependant pas sans inconvénients, dus surtout aux difficultés de manipulation du brome et à son agressivité; l'emploi de graisses fluorées et le remplacement des manomètres à mercure par des éléments détecteurs de jauge pratiquement insensibles à l'atmosphère corrosive de brome permettent de les réduire notablement.

La méthode de préparation du bromure cuivreux la plus simple, consiste à faire agir l'anhydride sulfureux sur une solution de sulfate de cuivre et de bromure alcalin (40), (41):



Le bromure cuivreux, obtenu sous forme d'une fine poudre blanche insoluble dans l'eau, doit être lavé et soigneusement séché en milieu réducteur, et il doit être conservé en atmosphère sèche, pour éviter son oxydation spontanée, en présence de traces d'humidité, en un oxybromure $\text{Cu Br}_2, 3 \text{CuO}, 3 \text{H}_2\text{O}$ analogue à l'antacamite.

Le bromure cuivrique peut s'obtenir directement par action du brome, liquide ou gazeux, sur le cuivre électrolytique; il faut prendre soin d'avoir un excès de brome; en utilisant des copeaux de cuivre, la réaction est en général terminée, à la température ambiante, au bout de 48 heures.

Pour avoir un bromure cuivrique rigoureusement anhydre, dans un premier temps, on le décompose sous vide à 200° , en piégeant le brome libéré dans l'air liquide; le bromure cuivreux formé est alors maintenu sous vide à 350° . On établit ensuite pendant plusieurs heures une pression de brome RP, soigneusement desséché (environ 200 mm de mercure) au dessus de l'échantillon chauffé à 150°C ; on laisse alors refroidir dans cette atmosphère puis, tout le brome ayant été piégé, on maintient un vide poussé pendant un temps suffisant pour éliminer les vapeurs résiduelles (125). La solubilité élevée du bromure cuivrique non seulement dans l'eau mais aussi dans des solvants organiques, comme l'alcool absolu, l'éther et l'acétone, est mise à profit pour obtenir des agglomérats de formes diverses ou des petits monocristaux.

Enfin, nous avons constaté que suivant les conditions expérimentales de bromuration du bromure cuivreux précipité, en particulier selon la température de l'échantillon et la pression de brome, il est possible d'obtenir des souches de bromure cuivrique de textures différentes qui sont susceptibles de fournir après broyage et tamisage, des échantillons dont les surfaces spécifiques, mesurées par méthode BET, varient dans un certain intervalle entre 7 et 25 m²/g environ.

IV. 2 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

Lorsqu'une réaction s'effectue avec une variation de poids, les méthodes thermopondérales semblent toutes désignées pour suivre les variations de la fonction de l'échantillon initial décomposée en fonction du temps, dans des conditions expérimentales données de température et de pression. Les résultats fournis par les mesures continues de poids sont d'autant mieux utilisables que le nombre des étapes transitoires est moins grand et les constituants gazeux du système, moins nombreux.

A.- Balance à hélice de quartz à enregistrement graphique BARRET.

Cette balance a été décrite antérieurement (42), (43). D'une grande simplicité, elle dérive directement de la balance de Mac BAIN (3), où l'organe de pesée est un ressort en fil de quartz élastique, et permet d'enregistrer les variations de poids. Le système d'enregistrement optique, réalisé par BARRET (43) est constitué par un petit écran E, solidaire de l'hélice de quartz et portant un trait horizontal transparent gravé sur fond opaque : sur le trajet d'un faisceau lumineux on délimite ainsi un spot lumineux dont on forme l'image sur la cellule différentielle d'un appareil enregistreur à suiveur de spot A (figure IV.2.I). Un jeu d'objectifs sans distorsion O permet toute une gamme de grossissements. Un système optique, formé d'un prisme à réflexion totale R suivi d'un miroir aluminé M, intercalé sur le trajet du faisceau, permet de transformer le mouvement vertical du ressort en un mouvement horizontal de l'image du spot lumineux sur la cellule du suiveur de spot.

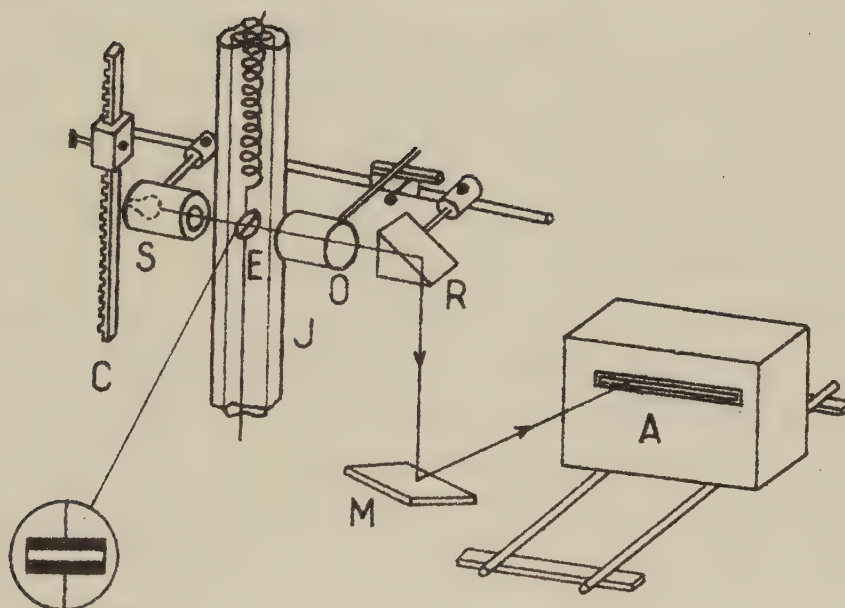


Fig. IV . 2 . I

Principe de l'enregistrement optique des variations d'élongation de l'hélice de quartz

Le champ utilisable par l'objectif est défini par les conditions de stigmatisme approché de la lame à faces parallèles à laquelle on peut assimiler la double enveloppe de la jaquette thermostatique J.

Comme la constante d'allongement du ressort dépend de la température de façon non négligeable, (on doit noter qu'une augmentation de température ΔT provoque une contraction de l'hélice ΔL (44) :

$\Delta L = - 1,23 \cdot 10^{-4} k (M + \frac{m}{2}) \Delta T$, où M représente la charge, m la masse du ressort et k sa constante d'allongement), le ressort doit en effet, être placé dans une jaquette thermostatique dont la température est maintenue constante, au 1/10 de degré, par une circulation d'eau à grand débit; la régulation est assurée par un thermostat dont la température est fixée à 30°. L'échantillon, accroché au ressort par l'intermédiaire d'un fil de verre, se déplace à l'intérieur d'un tube laboratoire raccordé à la jaquette thermostatique par un rodage. Un four mobile, de 40 cm de longueur, s'emboîte autour du tube laboratoire. Comme la nacelle n'est pas fixe au cours d'une expérience, un cylindre d'aluminium permet d'annuler le gradient de température sur une longueur d'une dizaine de centimètres dans l'axe du four, dont un régulateur électronique assure la régulation par l'intermédiaire de plusieurs couples en série, placés au voisinage du résistor; ce cylindre métallique, de conductivité thermique très grande, permet d'éliminer les courants de convection entre le four et le tube laboratoire.

Il est nécessaire de connaître avec une bonne précision la température de l'échantillon. Or, la température d'équilibre, au voisinage de la nacelle, dépend de la pression de gaz dans l'enceinte, pour une température donnée du four; entre deux couples situés au même niveau dans le four, l'un placé à l'intérieur du tube laboratoire et l'autre à l'extérieur, on observe un écart de température non négligeable pouvant atteindre plusieurs degrés à 200°C, sous une pression de brome de 10 millimètres de mercure. Une série d'étalonnages préliminaires permet cependant d'établir une correspondance entre la température de l'échantillon et la température indiquée par le couple extérieur, en fonction de la pression du gaz.

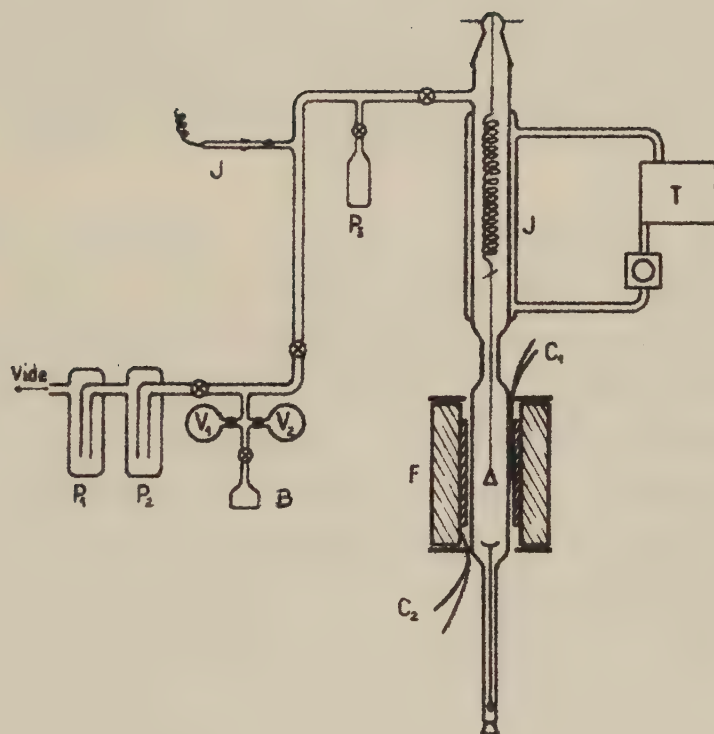


Fig. IV . 2 . II

Principe de la balance à hélice de quartz

Pour déterminer avec précision l'instant initial, le tube laboratoire a été muni d'un prolongement en verre, dans lequel coulisse une tige légère en verre, portant à sa partie inférieure un morceau de tige de fer enrobé de verre et à sa partie supérieure une fine coupelle. Cet organe commandé de l'extérieur par un aimant, permet de maintenir la nacelle contenant l'échantillon à l'extérieur du four pendant la mise en température. Lorsque l'équilibre thermique est réalisé à la température choisie, on peut descendre la nacelle à l'intérieur du four; en raison de sa faible masse, elle atteint très rapidement sa température d'équilibre, comme le montrent les essais préalables.

Ce type de balance, qui permet de travailler en milieu corrosif, est très sensible puisqu'avec un dispositif approprié, elle permet de déceler des variations de masse pouvant atteindre le cinquantième de milligramme. Il faut cependant se méfier des variations de la position zéro du ressort. Pour une part, ces variations de zéro sont dues aux effets de poussée, à basse pression et à température variable (45); bien qu'elles restent relativement peu importantes dans le domaine de température utilisé ici, les différences absolues de masse doivent toujours être déterminées dans des conditions expérimentales de température et de pression bien précises et invariables. Il convient d'autre part de tenir compte des possibilités de dilatation de l'ensemble de l'appareillage, qui se traduisent par une dérive dont la direction est imprévisible mais l'amplitude parfaitement négligeable dans l'intervalle de quelques heures.

Le reste de l'appareillage (fig. IV.2.II) est constitué par les canalisations, les pièges à air liquide P_1, P_2, P_3 et la robinetterie en verre habituellement mise en oeuvre dans la technique du vide, ainsi que par une réserve de brome B. Des volumes étalonnés V_1 et V_2 permettent de faire régner dans la balance, pour une série de détente, des pressions bien définies et de façon reproductible.

La pression résiduelle est inférieure à 10^{-4} mm de mercure.

Devant l'impossibilité d'utiliser un manomètre classique à mercure, les mesures de pression ont été effectuées à l'aide d'une jauge électronique L.K.B., dont l'élément détecteur résiste relativement bien à l'atmosphère corrosive de brome (46). La courbe d'étalonnage, jointe à l'appareil, a été contrôlée en isolant la jauge à mercure de l'atmosphère de brome par un manomètre de zéro rempli d'acide phosphorique saturé de P_2O_5 , dont la tension de vapeur, à la température ambiante, est très faible. L'intervalle de mesure de pression est limité entre 0,1 et 2,8 mm de mercure, avec l'appareillage utilisé.

B.- Techniques annexes.

Les mesures de surface spécifique ont été effectuées à l'aide d'un appareil BET classique, à partir des isothermes d'adsorption de l'azote. Il convient de signaler toutefois quelques difficultés rencontrées. Le bromure cuivrique, très sensible à une élévation de la température, ne peut être dégazé par chauffage; le dégazage est effectué à la température ambiante, par pompage poussé, prolongé pendant plusieurs heures. Avec le bromure cuivreux, il importe de ne pas dépasser 200° car, pulvérisé, il semble manifester une tendance au frittage à partir de 250° . Dégazages et mesures de surfaces sont conduits dans des conditions aussi identiques que possible, pour essayer d'obtenir des résultats comparables; la reproductibilité n'est pas excellente et les mesures retenues correspondent à une moyenne de plusieurs déterminations sensiblement concordantes.

Quelques mesures de surface spécifique ont été effectuées à l'intérieur de la balance par méthode gravimétrique et adsorption de krypton, pour suivre des évolutions de surface d'échantillons ayant subi des cycles de réaction (47), (74). Les résultats fournis par les deux méthodes sont de même ordre de grandeur. Dans tous les cas, les équilibres thermiques sont très longs à s'établir et la limite d'adsorption n'est jamais atteinte avant une ou deux heures (48).

Les autres techniques utilisées seront décrites dans la suite du travail.

IV. 3 - PRINCIPES ET METHODES DE L'ETUDE EXPERIMENTALE.-

Les méthodes thermogravimétriques donnent des courbes globales de variation de masse des échantillons en fonction du temps; pour obtenir des résultats interprétables et significatifs dans leur ensemble, nous avons été amenés à définir deux méthodes distinctes d'analyse.

A . - Méthode des décompositions successives.-

La réaction étudiée est douée d'une excellente réversibilité; c'est pourquoi, à la suite d'une décomposition, il semble possible de régénérer "in situ" l'échantillon étudié, sans modifier en aucune façon ses caractéristiques. En fait, par cette méthode, nous n'avons pas obtenu une reproductibilité des résultats pour des séries de décompositions suivies de recombinaisons effectuées cependant dans des conditions apparemment identiques; on observe des variations non négligeables et systématiques des vitesses de la réaction, bien que la forme de la loi de décomposition établie à la première réaction ne change pas.

Des essais systématiques montrent que ces variations de vitesse dépendent d'ailleurs pour beaucoup des traitements suivis antérieurement par l'échantillon considéré. Ainsi, des échantillons provenant d'une même souche et au départ aussi identiques que possible, subissent des décompositions suivies de recombinaisons; à des températures différentes, sous une même pression de brome, on constate qu'avant de pouvoir retrouver des résultats reproductibles, à une même température, il faut faire subir chaque fois aux lits réactionnels un certain nombre de décompositions et de recombinaisons successives dans des conditions expérimentales exactement semblables : après un certain nombre de cycles, l'évolution observée finit par s'arrêter et la reproductibilité devient alors satisfaisante.

Nous essayons dans la suite de ce travail [VII.2] d'analyser les causes responsables de cette évolution, dans le cas le plus simple d'une réaction évoluant en régime d'attaque uniforme.

Semblable méthode est longue et aléatoire, il faut chaque fois s'assurer que l'on a bien atteint cet état limite, sans, pour autant, savoir exactement à quelle modification de texture attribuer les résultats obtenus. En dehors de l'utilisation systématique de cette méthode pour la vérification des lois de réactions proposées, son emploi s'est révélé fort utile dans l'étude de certains cas particuliers.

B.- Méthode à fronts semblables.

A la méthode précédente, nous avons le plus souvent préféré utiliser la méthode à front semblable, suggérée à l'origine par DELMON (49) qui a montré tout le parti que l'on peut en tirer.

Pour qu'aucune des perturbations envisagées précédemment ne vienne modifier le lit étudié, on ne lui fait subir qu'une seule décomposition et l'on commence, dans des conditions expérimentales identiques, par provoquer, dans chaque échantillon étudié, la formation d'interfaces réactionnels semblables. Il semblerait suffisant d'amorcer la réaction, en fait, il est nécessaire de réaliser une transformation relativement importante pour éliminer les imperfections superficielles susceptibles de se répercuter sur l'interface.

En opérant à une température assez basse et constante (dans l'exemple traité, nous nous sommes fixé 100°C) on peut, dans un premier temps, arrêter la réaction au degré d'avancement désiré par extraction hors du four de la nacelle qui contient l'échantillon; une série d'essais préliminaires a montré qu'il fallait atteindre un taux d'avancement de 20% environ pour avoir une bonne reproductibilité. Dans un second temps, la réaction est poursuivie par réintroduction de la nacelle dans le four, après avoir réuni les nouvelles conditions expérimentales. Pour une série d'échantillons ainsi traités, issus d'une même souche de produit initial, les fronts réactionnels obtenus sont parfaitement semblables, ou identiques si les dimensions du lit sont les mêmes; les résultats sont très correctement reproductibles dans ces conditions.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE
DU REGIME D'ATTAQUE UNIFORME

CHAPITRE V

ETABLISSEMENT DES LOIS DE REACTION EN FONCTION DU TEMPS

V. I. Etablissement des lois de réaction en fonction du temps.

Lorsqu'une réaction de décomposition s'effectue en régime d'attaque uniforme, nous avons montré qu'à un degré d'avancement α , la vitesse de réaction est toujours de la forme

$$[V. 1.1] \quad v_{\alpha} = k (P - p_0) S_{\alpha}$$

Il n'est possible de transposer ce résultat au cas d'une réaction de formation que si les processus chimiques et les phénomènes régulateurs restent les mêmes en formation et en décomposition ; si une telle transposition est possible et justifiée, la vitesse de formation est alors :

$$[V. 1.2] \quad v_{\alpha} = k (p_0 - P) S_{\alpha}$$

Ces expressions, il convient de bien le rappeler, ne tiennent pas compte toutefois de l'influence que peut éventuellement exercer la couche de produit formé sur l'écoulement gazeux ; si la perméabilité de la phase solide issue de la réaction devient suffisamment petite pour modifier et freiner le débit de gaz sur l'interface réactionnel, le phénomène le plus lent impose sa vitesse et la vitesse de la réaction peut alors se trouver limitée par l'écoulement gazeux à travers cette couche.

Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux qui ont été obtenus dans certaines transformations physico-chimiques comme l'évaporation et la sublimation, $v = k (P - p)S$, ou la condensation, $v = k (p - P)S$, en appelant S la surface de la phase condensée, P la pression de vapeur saturante et p la tension de vapeur à la température t ; des relations semblables sont observées dans une dissolution $v = k (C - c) S$ ou le phénomène inverse de formation d'un dépôt $v = k (c - C) S$, en remplaçant les pressions par les concentrations ; dans ces exemples, la vitesse de trans-

formation reste proportionnelle dans le temps à la surface totale de la phase condensée. Ces expressions toutefois ne demeurent valables qu'autant que le transport de matière à travers le milieu entourant la phase condensée n'est pas le phénomène régulateur (loi de BRUNER dans la dissolution des solides).

En régime d'attaque uniforme, l'interface global est la somme des interfaces locaux sur chaque grain et nous avons montré que dans certains cas, la vitesse pouvait être liée au degré d'avancement par une relation simple, schématisée par

$$a = a_0 (1 - \alpha)^n \quad \text{avec} \quad a = \frac{d\alpha}{dt}$$

l'exposant n de cette loi de puissance est fréquemment appelé ordre formel ou ordre en fonction du temps, par analogie plus ou moins justifiée avec l'ordre de la cinétique homogène ; la valeur de n dépend de la forme des grains ; elle est égale respectivement à 0, $\frac{1}{2}$ et $\frac{2}{3}$, selon que les grains admettent une symétrie plane, une symétrie cylindrique ou une symétrie sphérique. On en déduit l'équation de la marche de la réaction par intégration.

V . 2 . Cas d'une décomposition de grains de symétrie plane : loi de puissance nulle.

Lorsque les grains de l'échantillon admettent une symétrie plane, la vitesse demeure indépendante du taux d'avancement pendant la majeure partie de la réaction, car l'aire de l'interface réactionnel reste constante. En appelant vitesse initiale équivalente $a_0 = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_0$, on connaît immédiatement l'expression représentant la marche de la réaction :

$$[V. 2. 1] \quad 1 - \alpha = 1 - a_0 t$$

Ce type de réaction, réalisé par exemple dans la décomposition de l'hydrargilite (50), est effectif lorsque les grains sont sous forme de feuillets : l'épaisseur est très faible devant les deux autres dimensions qui ne vont pratiquement pas varier au cours de la réaction. L'

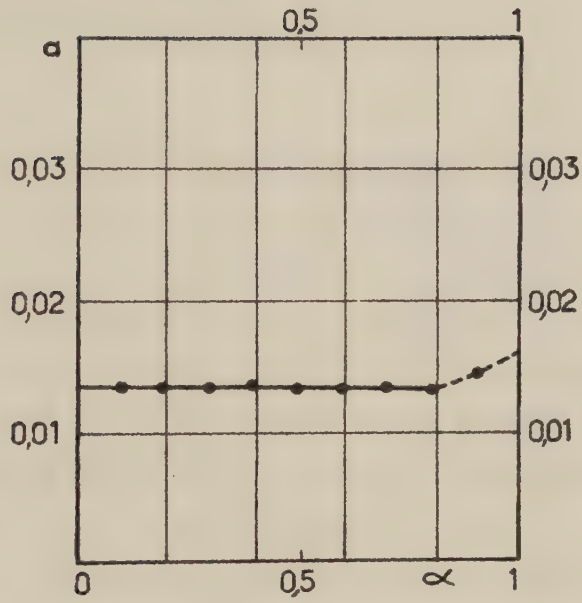


Fig. V . 2 . I

Variation de la vitesse en fonction du taux d'avancement
(loi de puissance nulle)

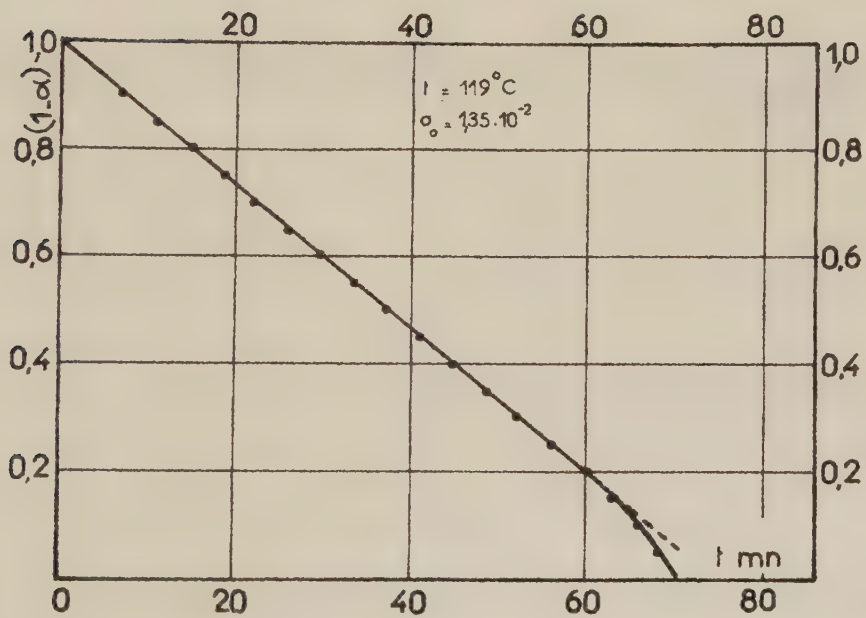


Fig. V . 2 . II

Variation du taux d'avancement en fonction du temps
(loi de puissance nulle)

évolution de la réaction ne traduit qu'une variation d'épaisseur des grains en feuillet.

Cette loi est observée dans la décomposition de minces écailles obtenues par cristallisation de films de solutions alcooliques de bromure cuivrique : ces écailles, d'épaisseur inférieure au vingtième de millimètre, forment des plaques plus ou moins régulières de plusieurs millimètres carrés. Entassées sous très faible épaisseur dans une large nacelle ou séparées les unes des autres par des fibres de verre, elles se décomposent de façon identique : la vitesse de décomposition reste constante - fig. V.2.I - et le taux d'avancement demeure proportionnel au temps pour la plus grande partie de la réaction - fig. V.2.II -. La courbure finale terminant chacune des deux droites peut avoir plusieurs causes, et en particulier, provenir d'un manque de perméabilité de la couche épaisse de CuBr ; les études sur des grains de symétries différentes conduisent à penser que cette courbure provient plus probablement d'une hétérogénéité d'épaisseur des plaquettes constituant l'échantillon.

V - 3 . Cas d'une décomposition de grains de symétrie cylindrique : loi de puissance $\frac{1}{2}$

En régime d'attaque uniforme, la vitesse de décomposition de grains de symétrie cylindrique est proportionnelle à la racine carrée de la fraction non encore décomposée ; expérimentalement, on observe que les points obtenus en portant en abscisse le logarithme de la fraction restant à décomposer et en ordonnée le logarithme de la vitesse correspondante, s'alignent sur des droites de pente voisine de $\frac{1}{2}$ - fig. V.3.I.-, soit

$$[V. 3.1] \quad a = a_0 (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}$$

On trouve alors les expressions du degré d'avancement et de la vitesse

$$[V.3.2] \quad 1 - \alpha = \left(1 - \frac{a_0}{2} t\right)^2$$

$$[V.3.3] \quad a = a_0 \left(1 - \frac{a_0}{2} t\right)$$

Ce type de réaction correspond à la décomposition de grains allongés dont

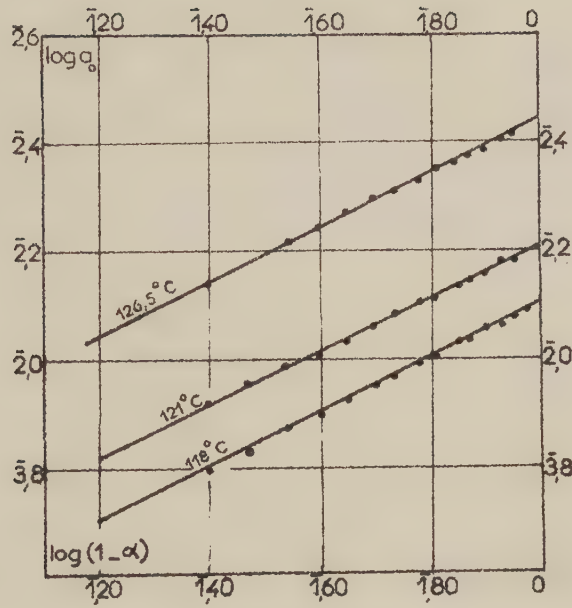


Fig. V . 3 . I
Détermination de l'exposant $\frac{1}{2}$

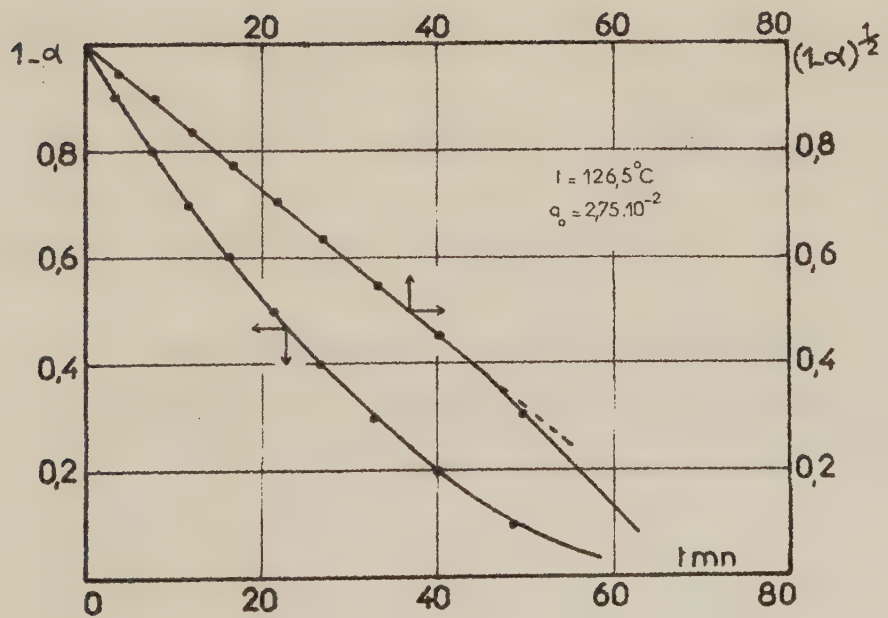


Fig. V . 3 . II
Variation du taux d'avancement en fonction du temps
et sa transformée linéaire (loi de puissance $\frac{1}{2}$)

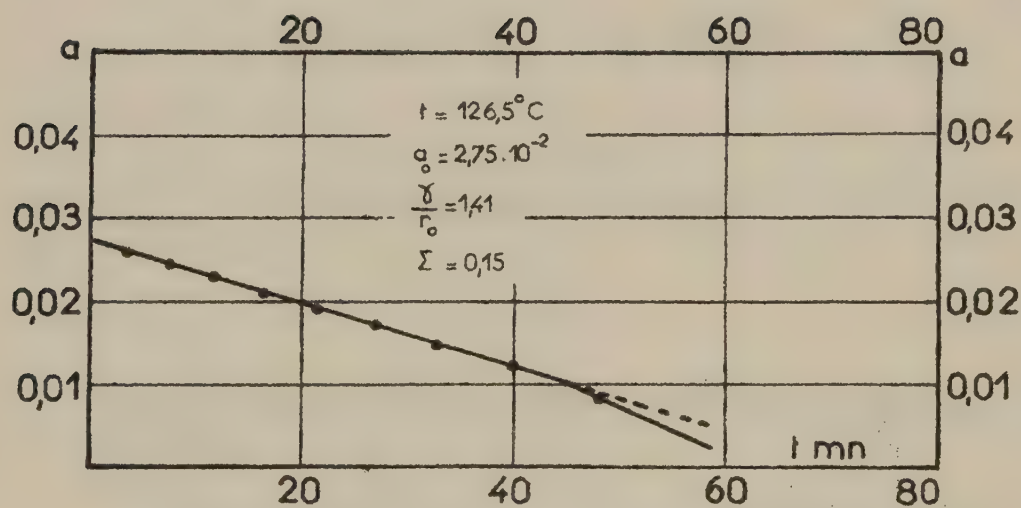


Fig. V . 3 . III

Variation de la vitesse en fonction du temps
et détermination de la dispersion (loi de puissance $\frac{1}{2}$)

l'une des dimensions Z est si notablement plus grande que les deux autres que l'on peut admettre qu'elle reste pratiquement inchangée pendant toute la durée de la réaction (51). Si, au cours de la décomposition, seules les deux dimensions X et Y décroissent avec une même vitesse,

$$\begin{cases} X = X_0 - \beta t \\ Y = Y_0 - \beta t \end{cases}$$

On obtient

$$1 - \alpha = \left(1 - \frac{\beta}{X_0} t\right) \left(1 - \frac{\beta}{Y_0} t\right)$$

Cette expression peut se mettre sous la forme

$$[V.3.4.] \quad 1 - \alpha = \left[1 - \frac{\beta t}{2} \left(\frac{1}{X_0} + \frac{1}{Y_0}\right)\right]^2 + \mathcal{A}$$

avec, en posant $Y_0 = X_0 (1 + \mu)$,

$$\mathcal{A} = - \frac{\beta^2 t^2}{4 X_0^2} \cdot \frac{\mu^2}{(1 + \mu)^2}$$

$\mathcal{A}$ devient effectivement pratiquement négligeable sur plus de la moitié de la réaction si l'on a $-0,20 < \mu < 0,25$. On retrouve ainsi une relation semblable à (V.3.2.), applicable dans un large domaine :

$$[V.3.5.] \quad 1 - \alpha \simeq \left[1 - \frac{\beta t}{2} \left(\frac{1}{X_0} + \frac{1}{Y_0}\right)\right]^2$$

On peut ainsi assimiler un grain allongé à un cylindre de rayon équivalent $\frac{r_0}{2}$ (ou à un parallélépipède à base carrée, les deux cas pouvant se traiter de façon semblable), tel que

$$[V.3.6.] \quad \frac{2}{r_0} = \frac{1}{X_0} + \frac{1}{Y_0}$$

Cette dernière relation peut même être généralisée si les vitesses linéaires β_x et β_y ne sont pas trop différentes :

$$2 \frac{\beta}{r_0} = \frac{\beta_x}{x_0} + \frac{\beta_y}{y_0}$$

A partir de l'expression générale donnant le degré d'avancement dans le temps,

$$1 - \alpha = \left(1 - \frac{\beta}{r_0} t\right)^2$$

on peut atteindre la vitesse linéaire de propagation de la réaction en connaissant la valeur du rayon équivalent initial :

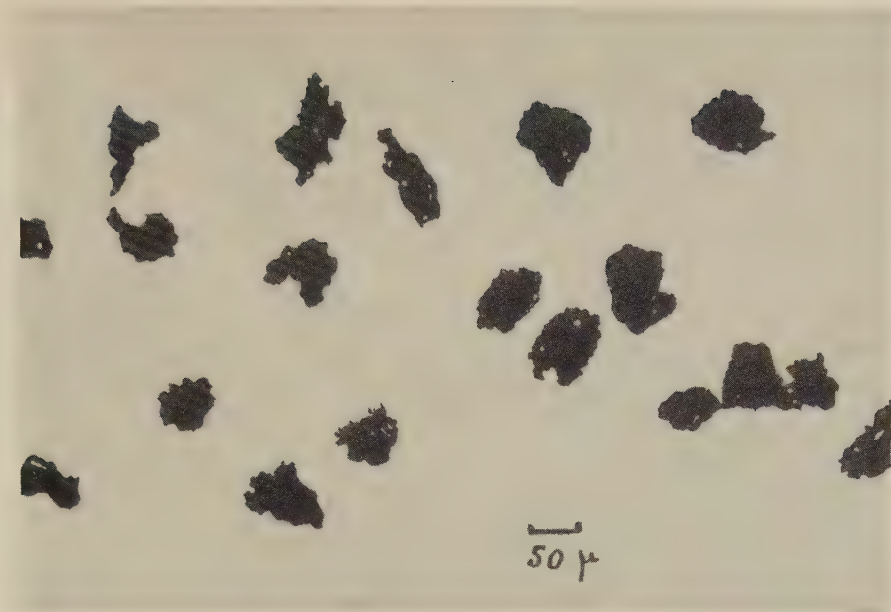
$$\frac{\beta}{r_0} = \frac{1}{r_0} \left(\frac{dr}{dt}\right)_0 = \frac{a_0}{2}$$

Comme le bromure cuivrique dissous dans l'éthanol cristallise en fines aiguilles régulières, la décomposition d'un échantillon obtenu après triage sous microscope fournit la vérification expérimentale des résultats précédents ; les aiguilles retenues, aussi cylindriques que possible, ont un diamètre compris entre 0,06 et 0,07 mm et une longueur égale ou supérieure à 4 mm ; placées dans une nacelle large ou dispersées parmi des fibres de verre, elles fournissent des résultats semblables. Comme le montre la figure (V.3.II), la réaction suit bien la loi précédente et ne s'en éloigne que dans la phase finale ; parmi les causes multiples auxquelles cet écart peut être dû, il apparaît que l'hétérogénéité des dimensions géométriques, donc en fait, du rayon équivalent, des grains allongés constituant l'échantillon, a un effet prépondérant.

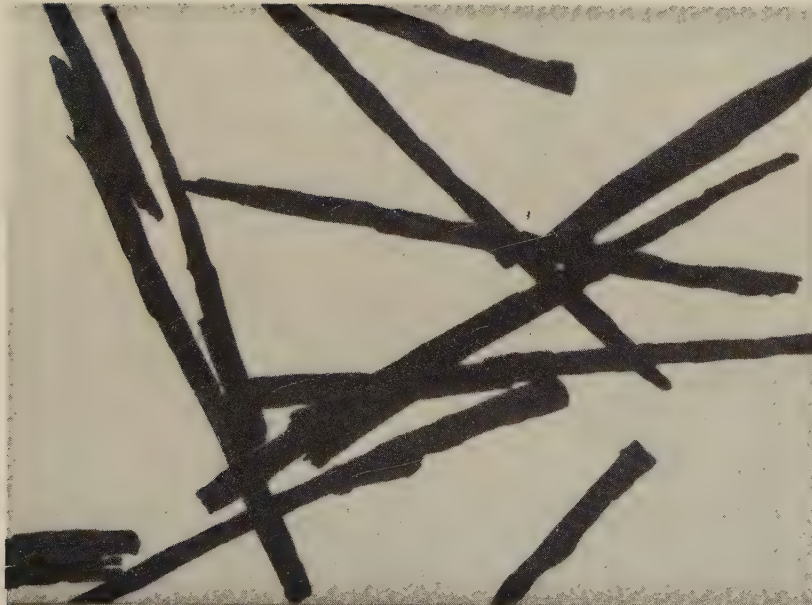
V . 4 - Cas d'une décomposition de grains de symétrie cylindrique : loi de puissance 2/3

La vitesse de décomposition de grains de symétrie sphérique, en régime d'attaque uniforme, est proportionnelle à la puissance 2/3 de la fraction non encore décomposée : expérimentalement, les points obtenus en portant le logarithme de la vitesse en fonction de la fraction correspondante restant à décomposer, s'alignent sur des droites de pente 2/3, (fig. V.4.I.), soit :

$$[V.4.1] \quad a = a_0 (1 - \alpha)^{2/3}$$



Exemple de grains sphéroïdaux



Exemple de grains cylindroïdes

ce qui conduit aux expressions du degré d'avancement et de la vitesse :

$$[V.4.2] \quad 1 - \alpha = \left(1 - \frac{a_0}{3} t\right)^3$$

$$[V.4.3] \quad a = a_0 \left(1 - \frac{a_0}{3} t\right)^2$$

Ces résultats ont été obtenus par de nombreux auteurs; parmi bien d'autres, on peut citer TOPLEY et coll. (52) (53), ROGINSKY et TSELLINSKAYA (54) (55), GREGG et coll. (56) (57), TEICHNER et coll. (58) à (61), ZAVADSKI (90), BIRCUMSHAW et EDWARDS (62), BACHELARD (63), PANNETIER et coll. (64) (65), COLSON (66) Ce type de loi est observé dans des réactions de cinétique solide-gaz mettant en jeu des solides pulvérulents, lorsque l'interface réactionnel se déplace avec une vitesse radiale constante (67) (68) ; c'est le cas le plus généralement rencontré lorsque les grains de l'échantillon pulvérulent ont leurs trois dimensions de même ordre de grandeur et peuvent être ramenés à des sphères de même rayon décroissant proportionnellement au temps (69) (9) ; le résultat serait semblable d'ailleurs avec des grains cubiques dans lesquels la réaction progresse avec une vitesse constante normalement aux faces.

En première approximation, les grains constituant l'échantillon peuvent être supposés identiques et assimilés à des ellipsoïdes d'axes initiaux $2 X_0$, $2 Y_0$ et $2 Z_0$ (ou à des parallélépipèdes de dimensions initiales $2 X_0$, $2 Y_0$ et $2 Z_0$) ; au cours de la décomposition, si ces dimensions décroissent avec une vitesse radiale constante, on a

$$\left\{ \begin{array}{l} X = X_0 - \beta t \\ Y = Y_0 - \beta t \\ Z = Z_0 - \beta t \end{array} \right.$$

on peut en tirer l'expression du taux d'avancement

$$1 - \alpha = \frac{X Y Z}{X_0 Y_0 Z_0} = \left(1 - \frac{\beta}{X_0} t\right) \left(1 - \frac{\beta}{Y_0} t\right) \left(1 - \frac{\beta}{Z_0} t\right)$$

et cette relation peut s'écrire sous la forme

$$1 - \alpha = \left[1 - \frac{\beta}{3} \left(\frac{1}{X_0} + \frac{1}{Y_0} + \frac{1}{Z_0}\right) t\right]^3 + \Lambda$$

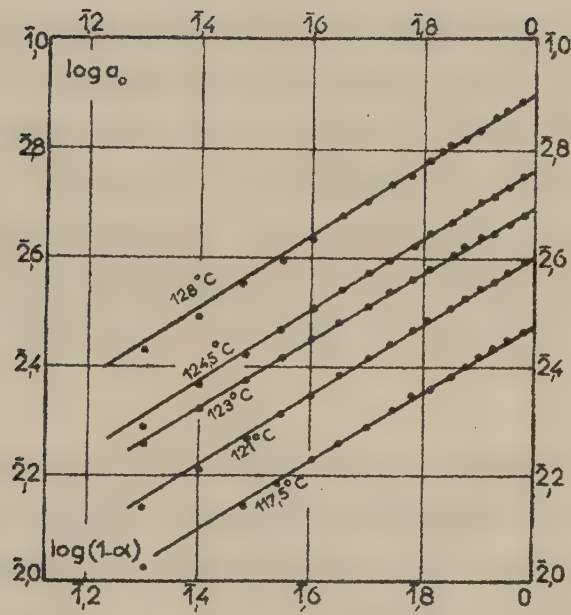


Fig. V . 4 . I
Détermination de l'exposant $\frac{2}{3}$

avec, en posant $Y_0 = X_0(1 + \mu)$ et $Z_0 = X_0(1 - \mu)$ si les trois dimensions sont effectivement du même ordre de grandeur.

$$\Lambda = - \frac{\beta^2 t^2}{3 X_0^2} \cdot \frac{\mu^2(3 + \mu^2)}{1 - \mu^4} + \dots$$

Λ devient petit et effectivement négligeable pour $0,25 > \mu > -0,25$ et il est alors possible d'assimiler un grain sphéroïdal à une sphère de rayon équivalent r_0 qui se décomposerait de façon identique ; les résultats précédents permettent de définir et de calculer ce rayon équivalent r_0 :

$$[V.4.4] \quad \frac{3}{r_0} = \frac{1}{X_0} + \frac{1}{Y_0} + \frac{1}{Z_0}$$

De même, un parallélépipède est assimilable à un cube. Si l'on est amené à considérer une faible anisotropie de vitesse, lorsque les vitesses linéaires β_x , β_y et β_z restent de même ordre de grandeur, on peut généraliser ce résultat en se définissant une vitesse linéaire équivalente β :

$$3 \frac{\beta}{r_0} = \frac{\beta_x}{X_0} + \frac{\beta_y}{Y_0} + \frac{\beta_z}{Z_0}$$

Ainsi, la loi de décomposition de grains sphéroïdaux, tout au moins dans un certain intervalle représentant plus de 50 % de la réaction, suit l'expression :

$$1 - \alpha = \left(1 - \frac{\beta}{r_0} t\right)^3$$

La vitesse de propagation linéaire de l'interface s'en déduit, à partir de la connaissance du rayon équivalent :

$$\frac{\beta}{r_0} = \frac{1}{r_0} \left(\frac{dr}{dt} \right)_0 = \frac{a_0}{3}$$

Expérimentalement, les réactions de décomposition du bromure cuivrique pulvérisé suivent toujours une loi de puissance $2/3$ en régime

d'attaque uniforme, que la décomposition soit effectuée sur un échantillon déposé en couche très mince sur le fond d'une nacelle large ou que les grains de l'échantillon soient dispersés parmi des fibres de verre (fig. VI.1.II). Ce résultat est trouvé quelle que soit l'origine des échantillons issus de diverses souches de CuBr_2 (cristallisation de CuBr_2 dans l'alcool, bromuration de CuBr à des températures variées, petits monocristaux) et obtenus par broyage et tamisage. Pour s'assurer que la réaction s'effectue réellement en régime d'attaque uniforme, il suffit de vérifier, sur des échantillons issus d'une même souche, que la vitesse équivalente a , pour un degré d'avancement donné, est indépendante de la masse de poudre dans des conditions expérimentales par ailleurs identiques [VIII.3]. La loi expérimentale de décomposition en fonction du temps est effectivement vérifiée pour la plus grande partie de la réaction : ce n'est qu'en fin de réaction que la transformée expérimentale obtenue en portant le temps en abscisse et $(1 - \alpha)^{1/3}$ en ordonnée, s'écarte notablement de la droite théorique (fig. [VI.1.II] et [VI.1.III]) ; un tel écart peut avoir de nombreuses causes ; il peut être interprété par une hétérogénéité de taille et de forme des grains.

V.5. Expression générale des lois de décomposition en régime d'attaque uniforme.

Les résultats des paragraphes précédents conduisent à une loi générale liant, en régime d'attaque uniforme, la vitesse équivalente au taux de réaction, pour une réaction de décomposition avec nucléation très rapide et formation d'une couche très perméable :

$$[\text{V.5.1}] \quad a = - a_0 (1 - \alpha)^{\frac{q-1}{q}}$$

où q est un nombre entier dont la valeur dépend de la symétrie possédée par les grains de l'échantillon :

$q = 1$	symétrie plane;
$q = 2$	symétrie cylindrique;
$q = 3$	symétrie sphérique.

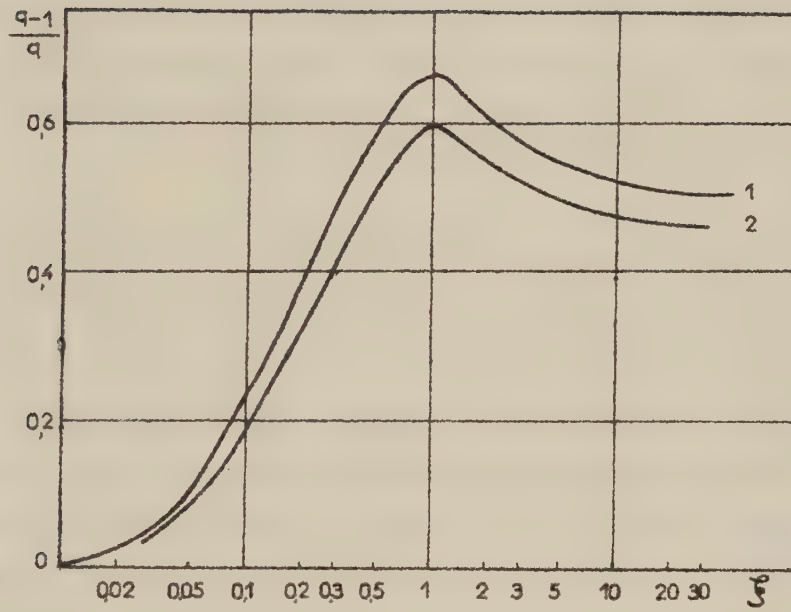


Fig. V . 5 . I

Influence de la forme des grains sur l'exposant $\frac{q-1}{q}$

La vitesse de réaction demeure proportionnelle à l'aire de l'interface réactionnel : en régime d'attaque uniforme, la loi de variation de vitesse en fonction du temps ne fait que traduire la loi d'évolution de l'interface pendant la réaction.

On doit s'attendre à une modification de l'allure des courbes de décomposition si la forme des grains s'écarte de ces trois cas simples, les plus fréquemment rencontrés d'ailleurs. DELMON (49) a pu mettre en évidence de telles modifications par la construction d'abaques qui examinent systématiquement les cas intermédiaires, mais il convient d'être prudent dans l'analyse des formes de courbes, car les causes de déformation sont très nombreuses, comme DELMON l'a montré par ailleurs.

Pour se faire une idée plus précise des cas intermédiaires, et étudier les variations de l'exposant de la loi de puissance, les grains de l'échantillon, comme nous l'avons déjà fait, peuvent être assimilés à des ellipsoïdes identiques, de demi-axes X_0 , Y_0 et Z_0 . Dans le cas le plus simple, où $X_0 = Y_0$ et $Z_0 = f X_0$, l'évolution de la réaction, avec une vitesse de propagation du front réactionnel uniforme et identique dans les trois directions, fournit une variation de $\frac{q-1}{q}$ avec la forme des grains lorsque f varie de 0 à l'infini - fig. V.5.I. - Si f est inférieur à $1/30$, la réaction dans son ensemble, obéit pratiquement à une loi de puissance nulle ; si f devient supérieur à 10, l'exposant de la loi de puissance est très proche de $1/2$; enfin, lorsque f est compris entre $2/3$ et $3/2$ ($3 \geq q \geq 2,8$), on observe très sensiblement une loi en puissance $2/3$. Entre ces valeurs, il existe une variation continue de l'exposant, mais le domaine de validité de la loi de réaction (V.5.1.) se trouve plus ou moins réduit ; si la loi de puissance se trouve encore observée pour 85 % de la réaction quand f est compris entre $3/2$ et 10 ($\frac{1}{2} \leq \frac{q-1}{q} \leq 2/3$), le domaine de validité est beaucoup plus restreint quand f est compris entre $1/20$ et $2/3$ ($0 \leq \frac{q-1}{q} \leq \frac{2}{3}$) - fig. VI.5.II - En prenant Y_0 différent de X_0 , on s'écarte d'autant plus des conditions précédentes que Y_0 est plus éloigné de X_0 - fig. V.5.I.

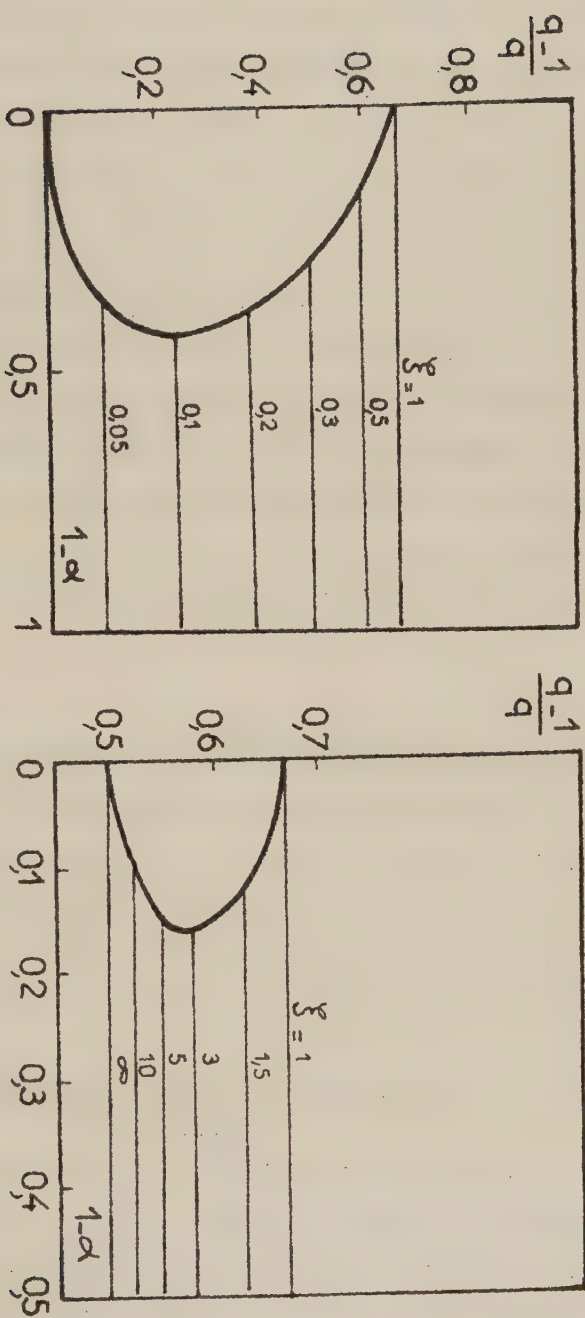


Fig. V • 5 • II
Domaine d'application de la loi de puissance

Lorsque les grains, de dimensions voisines, présentent des formes absolument quelconques, il semble possible d'admettre que la relation [V.5.1] est encore applicable, tout au moins dans un domaine de réaction proche de $\alpha = 0$, q pouvant prendre alors une valeur quelconque (70). En fait, il faut se méfier de toute systématisation excessive. Lorsque la valeur prise par q ne correspond plus à l'un des trois cas simples envisagés précédemment, il semble difficile de préciser dans quelle mesure la réaction étudiée, même si elle se déroule effectivement en régime d'attaque uniforme, obéit à la loi [V.5.1] (57) ; l'éventuelle validité de cette loi apparaît d'autant plus illusoire et précaire que son domaine d'application se manifeste plus étroit. De plus, lorsque la valeur expérimentale de l'exposant, trouvée pour un même échantillon, ne reste pas constante, mais semble évoluer selon les conditions expérimentales, indice probable de phénomènes secondaires ou de processus plus complexes à justifier (61), une extrême prudence s'impose dans l'interprétation de l'évolution de la réaction.

V.6. Etude des lois de formation.

La réaction étudiée étant réversible, on peut effectuer une étude semblable des lois de formation en régime d'attaque uniforme ; le domaine de formation est atteint lorsqu'en augmentant la pression de brome, on dépasse la courbe d'équilibre. L'étude expérimentale conduit à distinguer deux types de lois de réactions de formation.

A - Premier type : réactions obéissant à une loi de puissance simple.

Lorsque l'on fait régner une certaine pression de brome sur un échantillon de bromure cuivreux issu de la décomposition thermique de Cu Br_2 , la réaction de formation, qui s'effectue alors in-situ, sans aucune manipulation de l'échantillon, obéit à une loi semblable à celle obtenue lors de la décomposition précédente : la réaction possède, en formation un ordre formel identique à celui de la décomposition, tout au moins

dans la mesure où, seul domaine expérimental étudié, la pression de brome faible, reste peu différente de la pression d'équilibre (chap. VII). Comme la décomposition précédente, la réaction de formation se déroule en régime d'attaque uniforme : pour un degré d'avancement donné, la vitesse équivalente a est indépendante de la masse de l'échantillon étudié.

Ce résultat semble indiquer que les grains de bromure cuivreux conservent la forme primitive des grains de Cu Br_2 dont ils sont issus ; la réaction de formation, comme la réaction de décomposition, n'entraîne pas une fragmentation, une désagrégation des grains : la réaction paraît se développer sans variation de volume géométrique et la couche de produit formé (Cu Br_2) est suffisamment perméable au gaz pour ne pas créer de perturbations d'écoulement ; on constate tout au plus une certaine modification de surface spécifique [IX.2].

B - Deuxième type : réactions influencées par la couche de produit formé

La bromuration directe du bromure cuivreux pulvérulent, obtenu par précipitation, déposé en couche très mince sur le fond d'une nacelle ou dispersé dans des fibres de verre, conduit à un autre type de loi de formation du bromure cuivrique, différent du cas précédent. La réaction n'obéit plus à une loi simple en puissance $2/3$: en portant $(1 - \alpha)^{1/3}$ ^{pas} en fonction du temps, on ne retrouve une transformée linéaire mais on obtient une courbe qui s'écarte rapidement de sa tangente à l'instant initial - fig. V.6.I - Ce résultat laisse entrevoir la formation probable d'une couche peu perméable de bromure cuivrique qui ralentit l'apport du réactif gazeux.

En fait, cette réaction s'accompagne d'une augmentation notable de volume, comme le laisse prévoir la valeur, supérieure à l'unité ($\Delta = 1,63$) prise par le coefficient d'expansion de PILLING et BEDWORTH (71), rapport du volume équivalent $\frac{H_0}{\rho_0}$ du composé formé ($\frac{H_0}{\rho_0}$ masse d'un équivalent-gramme de densité ρ_0) au volume équivalent $\frac{H_0}{\rho}$ du composé disparu :

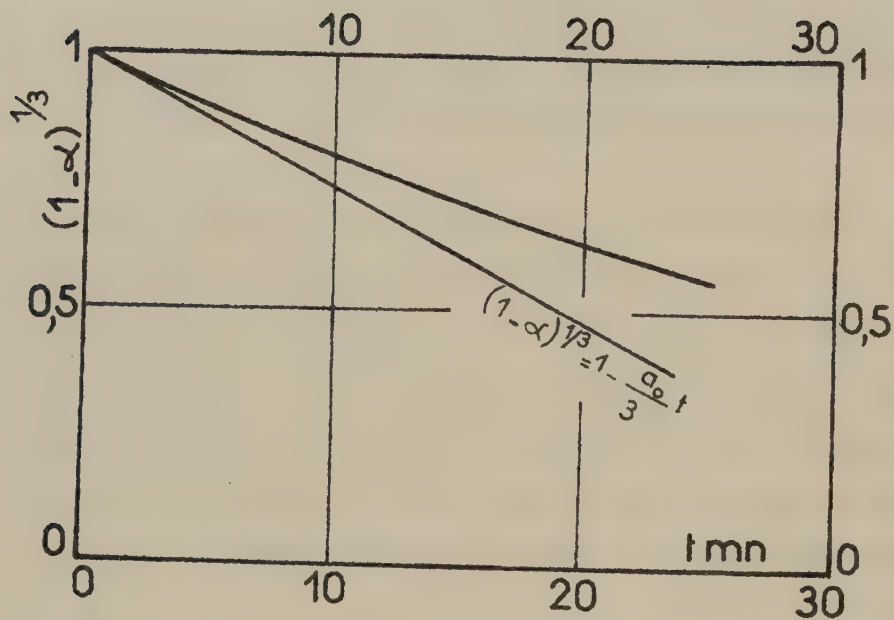


Fig. V . 6 . I

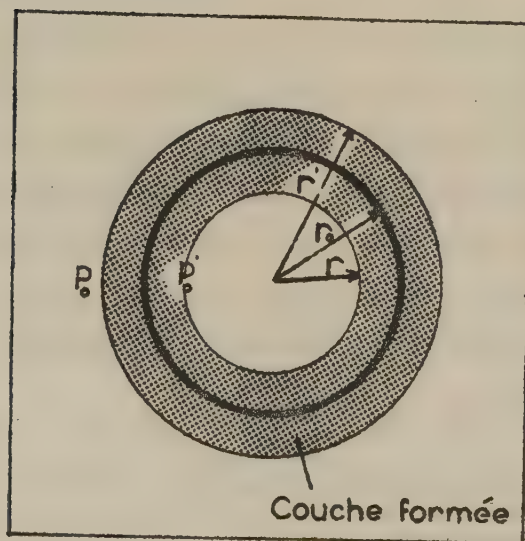


Fig. V . 6 . II

$$\Delta = \frac{Hb'}{p'} \cdot \frac{p}{Hb}$$

Lorsque le coefficient d'expansion est inférieur à 1, la couche formée est généralement poreuse ; s'il est supérieur à 1, la couche formée est soit une couche protectrice, imperméable aux molécules de gaz, soit une couche fissurée (72) ; dans ce dernier cas seulement peut être envisagée une action moléculaire directe du brome gazeux sur Cu Br_2 alors que dans le cas d'une couche parfaitement protectrice, les particules diffusantes ne pourraient être que les ions Br^- et les ions métalliques. L'existence d'une porosité, faible mais systématique, des grains de bromure cuivrique formé dans cette réaction ($\varepsilon = 0,03 - 0,05$), permet de justifier l'hypothèse d'un apport de brome gazeux moléculaire sur l'interface réactionnel.

Les résultats indiqués précédemment fournissent le moyen de préciser la loi de formation, dans le cas où les grains de l'échantillon pulvérulent de bromure cuivreux possèdent la symétrie sphérique. Si la vitesse de formation ne dépend que de l'écart de pression $p_0 - P$ et de la surface totale de l'interface réactionnel, correspondant à une réaction qui se déroulerait en régime d'attaque uniforme sans l'intervention de la couche formée sur l'écoulement gazeux, elle vaut, sur chaque grain d'un échantillon de surface totale initiale S_0 , formé de N grains sphériques identiques de rayon initial r_0 :

$$[\text{V.6.1}] \quad \frac{v}{N} = k (p'_0 - P) \frac{S_0}{N} \left(\frac{r}{r_0} \right)^2$$

où p'_0 est la pression de gaz au voisinage de l'interface. Si l'écoulement gazeux à travers la couche formée de perméabilité B^* et d'épaisseur $r' - r$, obéit à la loi de DARCY, on a, en symétrie sphérique [II.2.6] sur un grain puisqu'il ne peut y avoir qu'écoulement - fig. V.6.II - :

$$[V.6.2] \quad \frac{v}{N} = 4\pi B^* r' r \frac{p_o - p_o'}{r' - r}$$

où, par suite de l'augmentation de volume du produit formé, r' est supérieur à r_o . On peut ainsi tirer l'expression de la vitesse de réaction à l'instant t dans chaque grain de l'échantillon :

$$[V.6.3] \quad \frac{v}{N} = \frac{k (p_o - P) \frac{S_o}{N} \left(\frac{r}{r_o}\right)^2}{1 + \frac{k}{B^*} \frac{S_o}{4\pi N} \left(\frac{r}{r_o}\right)^2 \frac{r' - r}{r r'}}$$

En appelant Δ_o le coefficient d'expansion expérimental, qui peut être égal mais est le plus souvent inférieur à la valeur théorique (73) (74), on peut déterminer l'augmentation de volume de la couche formée,

$$\left(\frac{r'}{r_o}\right)^3 - \left(\frac{r}{r_o}\right)^3 = \Delta_o \left[1 - \left(\frac{r}{r_o}\right)^3\right]$$

Sachant que $\frac{r}{r_o} = (1 - \alpha)^{1/3}$, on en déduit $\frac{r'}{r_o} = [1 + \alpha(\Delta_o - 1)]^{1/3}$

ce qui permet d'exprimer la forme prise par la vitesse à partir de [V.6.3] :

$$[V.6.4] \quad a = \frac{a_o (1 - \alpha)^{2/3}}{1 + (1 - \alpha)^{2/3} \left[(1 - \alpha)^{-1/3} - \{1 + \alpha(\Delta_o - 1)\}^{-1/3} \right]}$$

avec
$$a_o = \frac{k (p_o - P) S_o}{m_o}$$

$$f = \frac{k}{B^*} \cdot \frac{S_o}{4\pi r_o N} = \frac{k}{B^*} r_o \mathcal{R}$$

où B^* est le coefficient de perméabilité de la couche formée et $\mathcal{R}$ représente le "coefficient de rugosité" des grains sur lequel nous reviendrons [VIII.1] ; on en tire la loi de formation en fonction du temps par intégration:

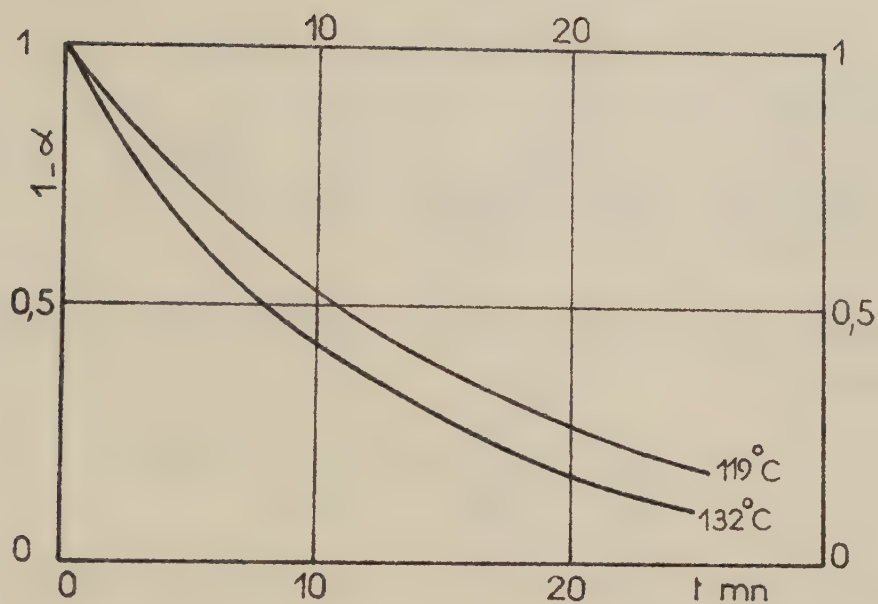


Fig. V . 6 . III

Bromuration de grains sphéroïdaux de CuBr précipité

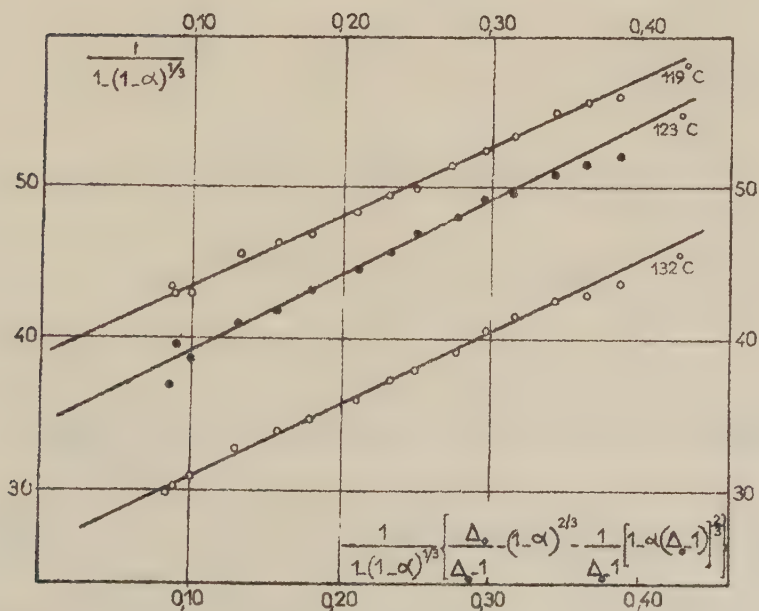


Fig. V . 6 . IV

Transformée linéaire de la courbe de bromuration de CuBr précipité

$$[V.6.5.] \quad \frac{a_0}{3} t =$$

$$1 - (1-\alpha)^{1/3} + \frac{f}{2} \left\{ \frac{\Delta_0}{\Delta_0-1} - (1-\alpha)^{2/3} - \frac{1}{\Delta_0-1} \left\{ 1 + \alpha(\Delta_0-1) \right\}^{2/3} \right\}$$

Cette expression n'est valable que si Δ_0 est différent de 1 ; pour $\Delta_0 = 1$, on aura

$$[V.6.5'] \quad \frac{a_0}{3} t = 1 - (1-\alpha)^{1/3} + \frac{f}{2} \left\{ 3 - 2\alpha - 3(1-\alpha)^{2/3} \right\}$$

Ces relations peuvent se mettre sous la forme, d'une part pour $\Delta_0 \neq 1$,

$$[V.6.6] \quad \frac{t}{1 - (1-\alpha)^{1/3}} = \frac{3}{a_0} + \frac{3}{2} \frac{f}{a_0} G(\alpha)$$

$$\text{avec } G(\alpha) = \frac{1}{1 - (1-\alpha)^{1/3}} \left\{ \frac{\Delta_0}{\Delta_0-1} - (1-\alpha)^{2/3} - \frac{1}{\Delta_0-1} \left\{ 1 + \alpha(\Delta_0-1) \right\}^{2/3} \right\}$$

d'autre part, pour $\Delta_0 = 1$,

$$[V.6.6'] \quad \frac{t}{1 - (1-\alpha)^{1/3}} = \frac{3}{a_0} + \frac{3}{2} \frac{f}{a_0} g(\alpha)$$

$$\text{avec } g(\alpha) = \frac{1}{1 - (1-\alpha)^{1/3}} \left\{ 3 - 2\alpha - 3(1-\alpha)^{2/3} \right\}$$

En portant $G(\alpha)$ ou $g(\alpha)$ en abscisse et $\frac{t}{1 - (1-\alpha)^{1/3}}$ en

ordonnée, ces deux expressions [V.6.5] et [V.6.6'] sont susceptibles d'une représentation linéaire qui fournit un moyen facile de confronter la loi théorique aux résultats expérimentaux ; s'il y a effectivement concordance, l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite obtenue conduisent aux deux quantités expérimentales a_0 et f . Que l'on

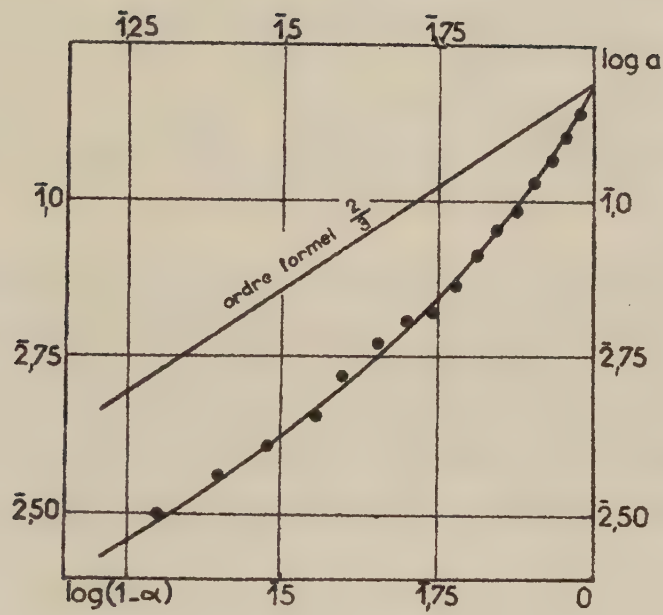


Fig. V . 6 . V

Transformée logarithmique de la loi de vitesse en fonction du taux d'avancement

utilise [V.6.6], où l'on donne à Δ sa valeur théorique 1,6, ou des valeurs plus faibles (1,4 ; 1,2) ou bien [V.6.6'] correspondant à $\Delta_0 = 1$, les résultats expérimentaux conduisent à des droites très proches les unes des autres, et représentant plus de 70 % de la réaction ; le meilleur alignement semble toutefois obtenu pour $\Delta_0 = 1,2$, valeur qui a été retenue pour les représentations graphiques de la figure VI.6.IV. En fin de réaction, les points tendant à s'écarter de la droite : cet écart est très probablement dû à une hétérogénéité de la taille des grains, dont l'influence non négligeable, se manifeste plus nettement sur la forme des courbes en fin de réaction (75). Il est également possible de déterminer les quantités a_0 et à partir de la transformée linéaire de la loi de vitesse mise sous la forme

$$[V. 6.7.] \quad \frac{(1-\alpha)^{2/3}}{a} = \frac{1}{a_0} + \frac{f}{a_0} (1-\alpha)^{2/3} \left\{ (1-\alpha)^{-1/3} - (1+\alpha(\Delta_0-1))^{-1/3} \right\}$$

mais les résultats qu'on en tire sont en général moins précis. On peut noter en terminant qu'en portant $\log a$ en fonction de $\log (1-\alpha)$ - fig. V.6.V - les points expérimentaux se placent sur une courbe régulièrement décroissante qui s'écarte rapidement de la droite de pente 2/3, la pente de sa tangente à l'origine est d'autant plus grande que f est grand ; une extrapolation jusqu'à $\alpha = 0$ fournit la vitesse à l'origine a_0 .

Ainsi, selon l'origine de l'échantillon, deux lois de formation du bromure cuivrique peuvent être observées ; dans la bromuration d'un bromure cuivreux immédiatement issu d'une décomposition thermique de CuBr_2 pulvérulent, la couche superficielle, qui se forme apparemment sans modification de volume des grains, est suffisamment perméable pour ne pas modifier l'écoulement gazeux, dans le domaine expérimental étudié du moins. Au contraire, la bromuration d'un bromure cuivreux précipité s'accompagne d'une nette augmentation de volume : la couche formée, beaucoup moins perméable que dans le cas précédent, provoque un ralentissement de l'apport de réactif sur l'interface réactionnel.

INFLUENCE DE L'HETEROGENEITE DE LA TAILLE DES GRAINS
SUR LES LOIS CINETIQUES

VI. I - INFLUENCE DE L'HETEROGENEITE DE LA TAILLE DE GRAINS SPHEROÏDAUX.

Si, comme nous venons de le voir, la loi de décomposition d'une poudre assimilée à un ensemble de grains sphéroïdaux, $(1-x)^{1/3} = 1 - \frac{\beta}{r_0}t$, est vérifiée jusqu'à un taux d'avancement important (0,7 - 0,8), il semble à priori surprenant que cette vérification ne puisse également être réalisée dans la partie finale de la réaction.

Les droites transformées des courbes expérimentales (fig.VI,1,III) présentent une cassure qui, pour des échantillons issus d'une même souche, semble indépendante de la température. Dans des conditions expérimentales identiques, cette cassure est toutefois susceptible de se déplacer en passant d'une souche à une autre souche de produit, de surface spécifique globalement semblable mais préparée différemment, et la pente, égale à $\frac{\beta}{r_0} = \frac{1}{3} \frac{v_0}{m_0}$, se trouve légèrement modifiée.

De semblables écarts ont été signalés par GREGG et RAZOUK (56) qui en ont fait une étude qualitative. L'établissement de la loi de décomposition suppose implicitement que les grains sphéroïdaux sont assimilables à des sphères possédant toutes même rayon équivalent r_0 . Il convient de rappeler qu'un ordre formel 2/3 ne peut être observé rigoureusement que lorsque sont simultanément réalisées les trois conditions suivantes (69):

- Les grains sont des sphères qui ont toutes même rayon;
- La réaction se déroule simultanément dans chaque grain de façon identique;
- La vitesse radiale de réaction est constante pendant tout le déroulement de la réaction.

Si l'on peut admettre qu'effectivement les deux dernières conditions sont satisfaites, l'hypothèse d'une dimension uniforme dans des grains réels, ou plus précisément, de leurs sphères équivalentes, ne saurait se justifier qu'en première approximation, comme l'ont fait remarquer JACOBS et TOMPKINS (76) : une hétérogénéité de la taille des grains, comme de leur forme (49) (77) peut être rendue responsable des écarts constatés entre la loi théorique et les résultats expérimentaux. A ce propos, TRAMBOUZE (78) note très justement qu'une telle influence doit être générale et intervenir dans tout processus interfacial d'origine chimique ou physique, comportant au moins une phase solide.

Il est certes indispensable de toujours procéder à un triage qui assure une granulométrie aussi uniforme que possible, mais l'état granulométrique que l'on peut obtenir expérimentalement, demeure malgré tout assez mal défini; quelle que soit l'origine de l'échantillon, il présente presque inévitablement une certaine hétérogénéité de formes ou de dimensions, ou les deux en même temps.

Pour des réactions qui évoluent simultanément dans chaque grain possédant une symétrie sphérique, DELMON (49) propose un certain nombre de fonctions granulométriques simples; elles permettent l'établissement d'abaques que l'on peut comparer aux courbes expérimentales et qui permettent d'évaluer l'écart observé.

Mais on peut tout aussi bien admettre, comme le suggèrent TRAMBOUZE et IMELIK (79), que les granulométries obéissent à des lois statistiques. Une distribution normale en statistique pouvant être considérée comme l'équivalent d'une représentation linéaire en géométrie, ces auteurs se sont bornés, à l'exclusion d'autres types de distribution plus compliqués, à examiner comment se manifeste l'influence de l'hétérogénéité de la taille des grains, pour une granulométrie obéissant à une distribution normale de GAUSS et une distribution normale logarithmique (80).

Nos résultats expérimentaux ont été comparés aux résultats déduits de ces diverses hypothèses; les courbes expérimentales que nous avons obtenues, ou plus exactement leurs transformées linéaires (fig.VI.1 .II) adoptent toujours systématiquement l'allure générale des courbes correspondant à une distribution normale de GAUSS. Si la loi logarithmique rend compte le plus fréquemment de distributions où l'ordre de grandeur des paramètres diffère beaucoup de l'un à l'autre (plusieurs puissances de 10), la loi de GAUSS s'applique habituellement à des paramètres de même ordre de grandeur, ce qui, après triage, correspond bien au cas étudié. Si semblable assimilation ne doit se faire qu'avec prudence, l'hypothèse d'une hétérogénéité de la taille des grains paraît toutefois acceptable et permet de rendre compte, par une interprétation logique, de certains écarts entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques. C'est ce qui nous a conduit à reprendre et à préciser les calculs proposés par TRAMBOUZE et IMELIK.

Pour une granulométrie obéissant à la loi de GAUSS, le nombre de grains ayant un rayon équivalent (au sens défini précédemment $[V,4,4]$), tel que l'écart au rayon moyen soit compris entre x et $x + dx$, est donné par la relation :

$$[VI,I,I] \quad dn = \frac{N}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma_i^2}} dx$$

en appelant :

$\bar{r}_0$ = rayon équivalent initial moyen;

N = Nombre total des grains de l'échantillon;

r_0 = rayon équivalent initial réel;

$x = \bar{r}_0 - r_0$: écart au rayon moyen;

σ_i = coefficient de dispersion ou écart type : $\sigma_i^2 = \frac{\sum_i (r_i - \frac{\sum r_i}{i})^2}{i}$

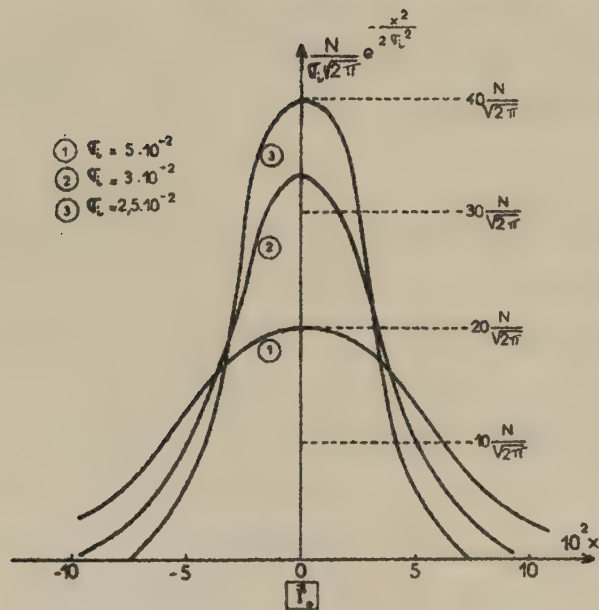
ρ = masse volumique des grains.

On peut calculer la masse initiale de l'échantillon :

$$M_0 = \rho V_0 = \frac{4}{3} \pi \rho \int_{-\infty}^{+\infty} r_0^3 \frac{N}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma_i^2}} dx$$

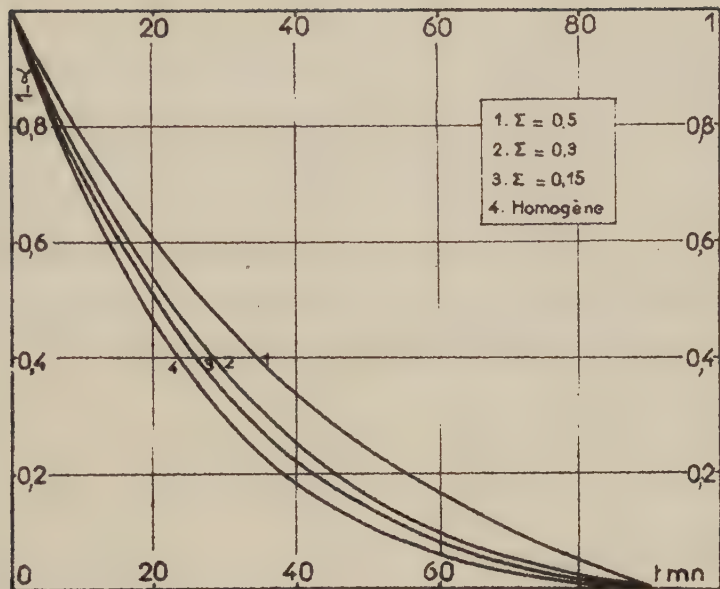
Fig. VI . 1 . I

Influence de l'hétérogénéité de la taille
de grains sphériques caractérisée par des
distributions normales de GAUSS



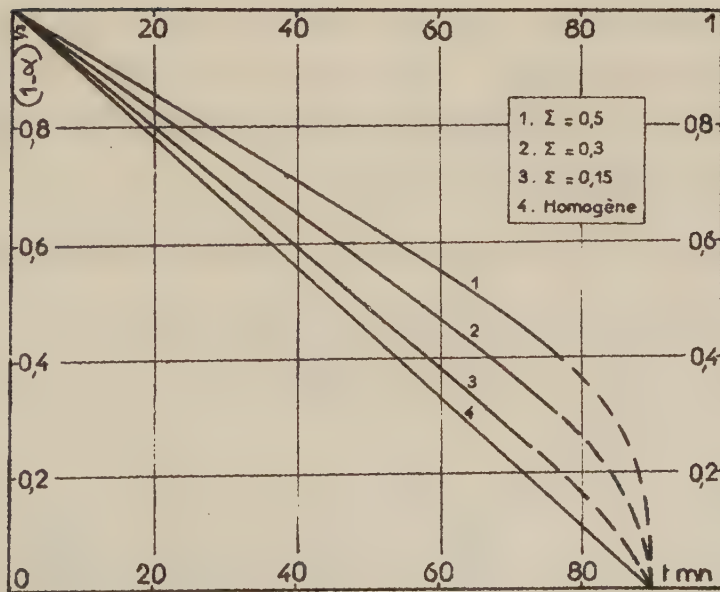
VI . 1 . I_a

Courbes de distribution de GAUSS



VI.1.I_b

Courbes d'avancement en fonction du temps



VI.1.I_c

Transformées des courbes d'avancement en fonction du temps

Soit, après intégration:

$$\left[\text{VI, I, 2} \right] \quad M_0 = \frac{4}{3} \pi \rho N \left[\bar{r}_0 (\bar{r}_0^2 + 3 \sigma_1^2) \right]$$

Le calcul de la masse restant à décomposer à l'instant t s'obtient de même façon, en admettant que la vitesse linéaire de propagation γ ne varie pas avec les dimensions des grains (69), $\bar{r} = \bar{r}_0 - \gamma t$:

$$M = \frac{4}{3} \pi \rho N \left[\bar{r}_0 - \gamma t \right] \left[(\bar{r}_0 - \gamma t)^2 + 3 \sigma_1^2 \right]$$

On en déduit l'expression du taux de réaction $1 - \alpha = \frac{M}{M_0}$

$$\left[\text{VI, I, 3} \right] \quad 1 - \alpha = \left(1 - \frac{\gamma}{\bar{r}_0} t \right) \frac{\left(1 - \frac{\gamma t}{\bar{r}_0} \right)^2 + 3 \Sigma^2}{1 + 3 \Sigma^2}$$

qui dépend des deux paramètres $\frac{\gamma}{\bar{r}_0}$ et $\Sigma_0 = \frac{\sigma_1}{\bar{r}_0}$. L'erreur introduite en effectuant l'intégration entre $-\infty$ et $+\infty$ au lieu des limites réelles correspondant aux valeurs minimales et maximales du rayon équivalent, est négligeable, de l'ordre de 1% pour une dispersion modérée caractérisée par $\Sigma \ll 1/3$.

La relation précédente peut se mettre sous la forme:

$$1 - \alpha = \left(1 - \frac{\gamma}{\bar{r}_0} \cdot \frac{1 + \Sigma_0^2}{1 + 3 \Sigma_0^2} t \right)^3 - A$$

avec

$$A = \frac{\Sigma_0^2}{1 + 3 \Sigma_0^2} \left[3 - 3 \left(\frac{\gamma}{\bar{r}_0} \right)^2 t^2 \frac{1 - \Sigma_0^2}{1 + 3 \Sigma_0^2} + \left(\frac{\gamma}{\bar{r}_0} \right)^3 t^3 \frac{3 + 6 \Sigma_0^2 - \Sigma_0^4}{(1 + 3 \Sigma_0^2)^2} \right]$$

Pour une dispersion modérée et des valeurs de α relativement voisines de 0, où l'influence de Λ est faible, on obtient:

$$\left[\text{VI, I, 4} \right] (1 - \alpha)^{1/3} \approx 1 - \frac{\gamma}{\bar{r}_0} \frac{1 + \frac{\Sigma_0^2}{1 + 3 \Sigma_0^2}}{t}$$

On retrouve ainsi, pour un certain domaine proche de $\alpha = 0$, une relation de forme semblable à $(1 - \alpha)^{1/3} = 1 - \frac{\beta}{\bar{r}_0} t$ correspondant à un échantillon homogène. L'étendue de ce domaine dépend de la dispersion, de même que la variation de pente de la droite représentative, comme l'illustre la figure (VI, I, I c), où les courbes $(1 - \alpha)^{1/3} = g(t)$ calculées pour diverses valeurs de Σ ont une allure semblable aux courbes expérimentales obtenues (VI, I, II). En fait, la loi linéaire est applicable dans un intervalle de temps supérieur au temps de demi-réaction et, pour la valeur très grande $\Sigma = 0,5$, est valable pour 80% de la réaction environ.

La dispersion exerce également son influence sur la vitesse de réaction:

$$\left[\text{VI, I, 5} \right] \quad \frac{d\alpha}{dt} = \frac{\gamma}{\bar{r}_0} \cdot \frac{3}{1 + 3 \Sigma_0^2} \left[\left(1 - \frac{\gamma}{\bar{r}_0} t \right)^2 + \Sigma_0^2 \right]$$

et il conviendra d'en tenir compte dans la détermination de l'énergie d'activation.

On retrouve une loi parabolique, mais l'existence d'un terme en Σ_0^2 montre qu'en fin de réaction, $\alpha = 1$, $t = \frac{1}{\frac{\gamma}{\bar{r}_0}}$, la vitesse n'est pas nulle mais vaut

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha=1} = 3 \frac{\gamma}{\bar{r}_0} \cdot \frac{\Sigma_0^2}{1 + 3 \Sigma_0^2}$$

La courbe se termine par un point anguleux d'autant plus marqué que $\frac{\gamma}{\bar{r}_0}$ est plus grand, c'est-à-dire, que la température est plus élevée; les courbes expérimentales sont en bon accord avec ces résultats.

La vitesse initiale expérimentale a_0 se relie à la vitesse réelle linéaire de propagation de réaction dans un grain de l'échantillon de rayon moyen $\bar{r}_0$ (ou vitesse radiale).

$$a_0 = 3 \frac{\beta}{r_0} = 3 \frac{\gamma}{\bar{r}_0} \cdot \frac{1 + \sum_0^2}{1 + 3 \sum_0^2}$$

Soit

$$\frac{\gamma}{\bar{r}_0} = \frac{a_0}{3} \cdot \frac{1 + 3 \sum_0^2}{1 + \sum_0^2}$$

A partir des valeurs expérimentales de vitesse, on peut ainsi remonter aux valeurs réelles qui correspondraient à un échantillon rigoureusement homogène.

La meilleure détermination expérimentale de $\sum$ s'effectue à partir de $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ (fig. VI,I,III). L'application de la loi des moindres carrés aux valeurs expérimentales de $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ permet de préciser la droite

$$\left[\text{VI,I,6} \right] \quad \frac{d^2\alpha}{dt^2} = \left(\frac{\gamma}{\bar{r}_0} \right)^2 \cdot \frac{6}{1 + 3 \sum_0^2} \left[1 - \frac{\gamma}{\bar{r}_0} t \right]$$

sur laquelle se placent les points expérimentaux d'une manière très satisfaisante; on peut ainsi calculer les deux paramètres $\frac{\gamma}{\bar{r}_0}$ et $\sum_0$ directement.

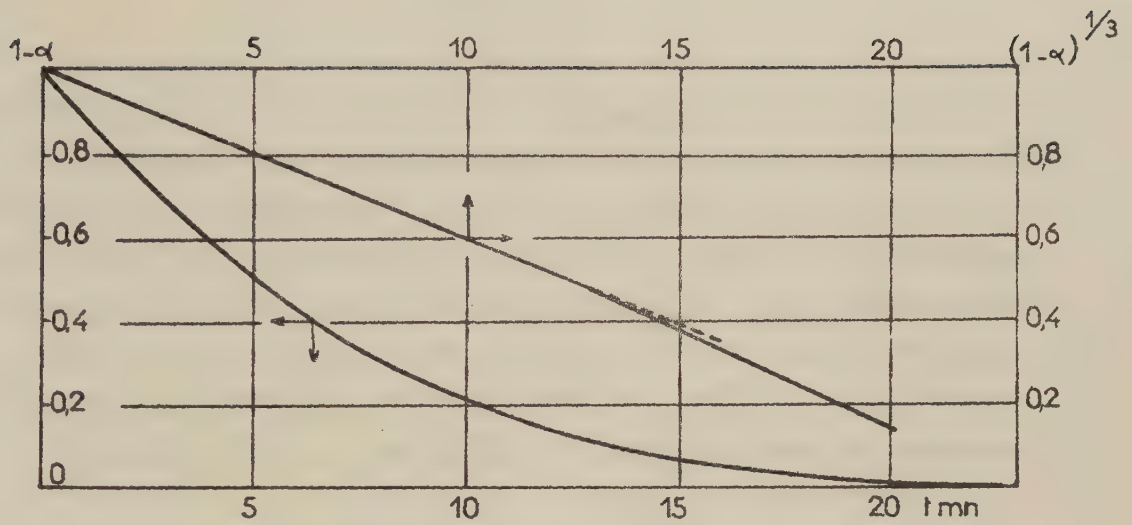


Fig. VI . 1 . II

Courbe expérimentale de décomposition de
grains sphéroïdaux et sa transformée linéaire

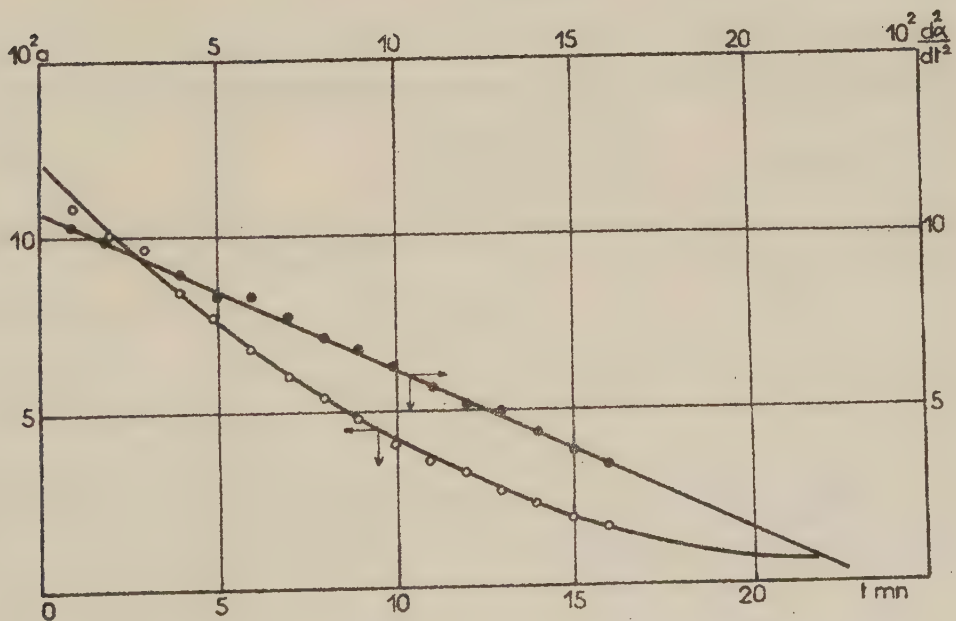


Fig. VI . 1 . III

Détermination expérimentale de la dispersion
dans un échantillon formé de grains sphéroïdaux

Les résultats expérimentaux corroborent les calculs précédents. Le triage d'une souche de produit est effectué par tamisage entre tamis de modules successifs. L'étude des courbes de décomposition est réalisée à partir des données fournies par une dizaine d'échantillons tous issus d'une même souche, dans des conditions expérimentales identiques. Pour chaque série, tamisée entre tamis de mailles 80μ et 100μ , les résultats obtenus sont globalement reproductibles, comme le montre le tableau suivant [VI,I,a]

La figure [VI,I,III] donne un exemple de la méthode graphique utilisée pour la détermination de $\frac{\gamma}{\bar{r}_0}$ et Σ .

TABLEAU VI,I,a

=====

SOUCHE	Σ	$\frac{\gamma}{\bar{r}_0} \cdot 10^2$
I _a	0,13 - 0,19	4,35 $\pm$ 0,10
II _a	0,21 - 0,25	4,20 $\pm$ 0,10
III _a	0,15 - 0,22	4,30 $\pm$ 0,10

Ces résultats permettent de préciser l'influence d'une hétérogénéité de dimension obéissant à la loi de GAUSS : une augmentation d'hétérogénéité qui correspond à un accroissement de l'écart-type et entraîne un élargissement et un aplatissement de la courbe de dispersion, se traduit essentiellement par une diminution de la vitesse initiale et de la pente des transformées linéaires, ces dernières restant toujours vérifiées pour la majeure partie de la réaction (fig. VI. I, Ia, Ib, Ic). Mais ils sont en fait plus généraux et représentent au moins globalement, l'influence d'hétérogénéité de forme puisque, par sa définition même, le rayon équivalent d'un grain, lié à ses dimensions, rend compte de sa forme ; par exemple, dans le cas le plus simple, étudié au chapitre précédent [V.5], des grains ellipsoïdaux, de demi axes X_0 , Y_0 et Z_0 , une loi de puissance $2/3$ ne peut être observée que si le rapport $\frac{Z_0}{X_0}$, traduisant l'écart à la sphéricité, est compris entre $2/3$ et $3/2$ environ ; cette condition impose les valeurs limites que le rayon équivalent est susceptible de prendre : $0,85 X_0 < r_0 < 1,12 X_0$.

VI. 2 - INFLUENCE DE L'HETEROGENEITE DE LA TAILLE DE GRAINS CYLINDROÏDES.

Un raisonnement semblable peut s'appliquer au cas de grains cylindroïdes. En utilisant les mêmes hypothèses et les mêmes notations, on peut calculer la masse initiale d'un échantillon dont la granulométrie suit la loi de GAUSS :

$$M_0 = \rho V_0 = \pi \rho \int_{-\infty}^{+\infty} r^2 \frac{N}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma_i^2}} dx$$

soit

$$M_0 = \pi \rho \left(\bar{r}_0^2 + \sigma_i^2 \right)$$

En admettant que la vitesse linéaire radiale γ ne varie pas avec les dimensions des grains, on peut en déduire la masse restant à décomposer à l'instant t .

$$M = \pi \rho \left[(\bar{r}_0 - \gamma t)^2 + \sigma_i^2 \right]$$

De même, que dans le cas précédent, l'expression du taux de réaction

$$[VI.2.I.] \quad 1 - \alpha = \frac{\bar{r}_0^2 + \sigma_i^2}{\bar{r}_0^2 + \sigma_i^2 + \gamma^2 t^2}$$

dépend des deux paramètres $\frac{\gamma}{\bar{r}_0}$ et $\sum_0$, tout comme l'expression de la vitesse:

$$[VI, 2, 2] \quad a = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{2 \frac{\gamma}{\bar{r}_0}}{1 + \sum_0^2} \left(1 - \frac{\gamma}{\bar{r}_0} t\right)$$

Toutefois, cette expression de α n'est plus susceptible de s'annuler; il apparaît un terme constant qui semblerait correspondre à un volume résiduel qui n'entrerait pas en réaction. Comme un tel résultat ne saurait avoir une signification physique, on peut envisager, pour lever cette difficulté, qu'à partir du moment où les grains de plus faibles diamètres sont complètement décomposés et n'interviennent plus dans le déroulement de la réaction, la distribution se trouve modifiée: l'écart-type ne reste plus constant et évolue dans le temps pour s'annuler en fin de réaction lorsque la partie de l'échantillon restant à réagir ne comporte plus que de gros grains et tend à devenir homogène. Il n'a pas été possible de préciser expérimentalement la loi régissant l'évolution finale de l'écart-type; il semble toutefois possible d'envisager une expression simple de la forme $\sum^2 = \frac{\sum_0^2}{1 - \frac{\gamma}{\bar{r}_0} \tau_I} \left(1 - \frac{\gamma}{\bar{r}_0} t\right)$ valable au bout du temps τ_I nécessaire pour la décomposition complète des grains les plus petits.

Il n'est pas douteux qu'une évolution semblable de Σ doit être envisagée dans le cas précédent des grains sphéroïdaux: bien que masquée a priori par la forme même de l'équation $[VI, I, 3]$, cette évolution concourt très probablement, de façon plus ou moins importante, à la formation de la cassure finale observée sur les transformées linéaires.

Les deux paramètres $\frac{\gamma}{\bar{r}_0}$ et Σ_0 se déterminent aisément à partir des courbes de vitesse; la $\bar{r}_0$ valeur extrapolée du temps τ_0 au bout duquel s'annulerait la vitesse dans la première phase de la réaction, permet le calcul de $\frac{\gamma}{\bar{r}_0} = \frac{1}{\tau_0}$. Connaissant la valeur de la vitesse initiale expérimentale a_0 , on peut atteindre l'écart type:

$$\boxed{\text{VI}, 2, 3} \quad \Sigma = \sqrt{2 \cdot \frac{\gamma}{\bar{r}_0} \cdot \frac{1}{a_0} - 1}$$

C'est ainsi que pour l'échantillon étudié à 126°5, nous avons trouvé (fig. V, 3, II)

$$a_0 = 2,75 \cdot 10^{-2}$$

$$\tau_0 = 71 \text{ minutes}$$

Ce qui permet d'obtenir

$$\frac{\gamma}{\bar{r}_0} = 1,41 \cdot 10^{-2}$$

$$\Sigma \approx 0,15$$

VI. 3 - CAS GENERAL.

En résumé, on obtient, en appelant $[a_0]$ la vitesse initiale qui serait obtenue pour un échantillon homogène de dimension égale à la dimension moyenne de l'échantillon non homogène correspondant :

$$a_0 = [a_0] \quad \text{pour } q = 1$$

$$\boxed{\text{VI}, 3, 1} \quad a_0 = [a_0] \frac{1}{1 + \Sigma^2} \quad \text{pour } q = 2$$

$$a_0 = [a_0] \frac{1 + \Sigma^2}{1 + 3\Sigma^2} \quad \text{pour } q = 3$$

Ces résultats peuvent être résumés par l'expression générale

$$\boxed{\text{VI}, 3, 2} \quad a_0 = [a_0] \Psi$$

où Ψ représente un facteur constant, dans le domaine où s'applique la loi linéaire.

$$\boxed{\text{VI}, 3, 3} \quad (1-\alpha)^{1/q} = 1 - \frac{1}{q} a_0 t.$$

Comme la vitesse réelle $[a_0]$ demeure constamment proportionnelle à la vitesse expérimentale a_0 , on peut prévoir dès maintenant que l'énergie d'activation de la réaction ne se trouve pas modifiée par l'hétérogénéité de l'échantillon.

Ainsi l'influence de l'hétérogénéité de la taille des grains, difficilement évitable expérimentalement, est loin d'être négligeable et il y a lieu d'en tenir compte dans l'interprétation des résultats. Il est apparemment plus difficile de préciser comment se manifeste une hétérogénéité de forme des grains réels; mais la valeur du rayon équivalent, calculée pour chaque grain réel, est influencée par sa forme si bien que les résultats précédents, valables pour des échantillons formés d'un nombre de grains suffisamment grand, en tiennent finalement compte indirectement.

CHAPITRE VII

ETUDE DIRECTE DE LA REPARTITION DE LA TAILLE DES GRAINS SPHEROIDAUX

VII. I - ETUDE DE LA GRANULOMETRIE D'UN ECHANTILLON.

Les résultats du chapitre VI ont été établis en partant de l'hypothèse d'une distribution normale de la taille des grains; cette hypothèse paraît être justifiée, puisque les dimensions des grains sont limitées par des tamisages entre tamis successifs après un broyage soigné, et sont, par suite, toutes du même ordre de grandeur. Les essais suivants de détermination granulométrique directe semblent confirmer ce point de vue.

La détermination de la granulométrie d'un échantillon est un problème classique et, en particulier dans les ouvrages de sédimentologie (81), se trouvent exposées les méthodes le plus couramment utilisées.

Une analyse granulométrique globale, dans l'intervalle de dimensions étudié ici, est le plus souvent déduite de la mesure de la vitesse de sédimentation des particules mises en suspension homogène dans un liquide approprié, de masse spécifique et de viscosité connues. La vitesse de sédimentation est d'autant plus faible que les dimensions des particules sont plus petites, et l'on peut ainsi déterminer non pas une dimension donnée mais une valeur complexe, fonction, en particulier, des dimensions réelles et de la forme des grains, qui permet d'assimiler directement les particules à des sphères équivalentes.

Faute d'avoir pu trouver un liquide support convenable, inerte vis à vis du bromure cuivrique, cette méthode n'a pu être utilisée. Mais parmi les nombreuses autres techniques qui peuvent être mises en oeuvre pour aboutir au même résultat, les méthodes de mesures optiques permettent seules une analyse relativement précise de distribution lorsque les dimensions des grains sont toutes du même ordre de grandeur (82).

A l'aide d'un microscope muni d'un micromètre oculaire, des mesures directes permettent de déterminer une dimension moyenne pour chaque particule (83) (84). Pour un échantillon donné, on peut ainsi connaître l'effectif correspondant à chaque classe de dimensions et les déterminations sont d'autant meilleures que l'effectif total traité est plus grand.

En fait, les grains obtenus par broyage d'agglomérats ne présentent ni symétrie ni régularité et s'écartent de la forme sphérique. S'ils présentent le plus souvent trois dimensions sensiblement orthogonales celles-ci ne sont que rarement concourantes; il importe donc de connaître les trois dimensions. Les mesures optiques directes ne permettent d'en atteindre que deux sur trois et il faudrait alors passer d'une distribution plane à une distribution réelle en volume.

L'utilisation d'une platine à prisme à réflexion totale, dont le principe et la réalisation ont été décrits par ROSFELDER (85), permet l'examen simultané de deux faces distinctes et perpendiculaires d'une particule. Les détails de réalisation sont décrits par l'auteur. Le principe de ce montage est illustré par la figure VII.I.I. L'image I de l'objet étudié est réfléchié sur l'hypothénuse du prisme; mais comme un prisme possède la propriété de se comporter comme une lame à faces parallèles, l'image I de l'objet donnée par le prisme peut être ramenée exactement dans le plan de mise au point de l'objet, en I', ce qui impose le calcul des dimensions du prisme à utiliser et sa position.

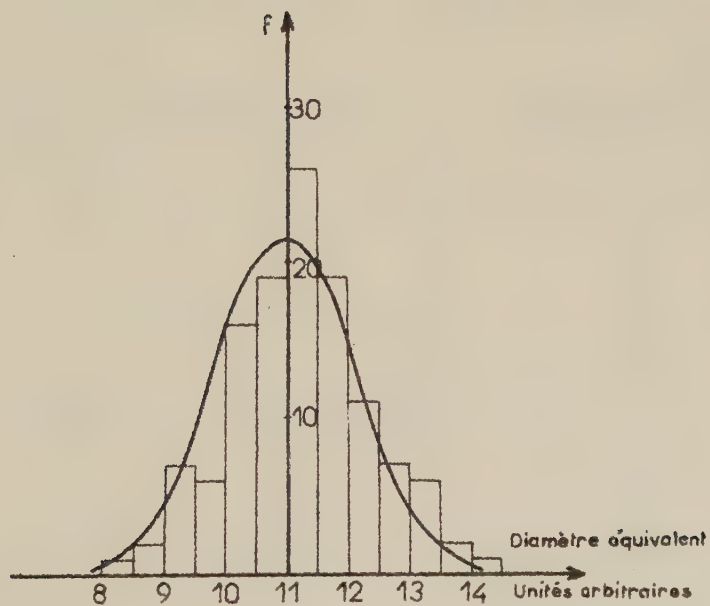
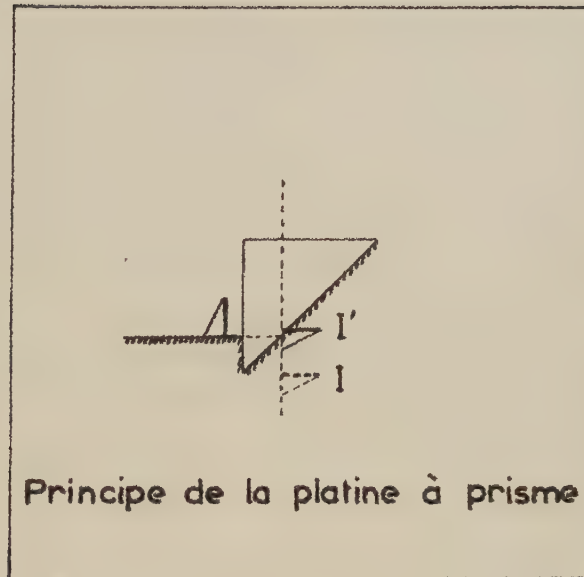


Fig. VII . 1 . II

Courbe expérimentale de dispersion de la taille des grains

Deux visées permettent d'obtenir directement les trois cotes d'encombrement d'un grain. L'analyse des distributions de chacun de ces paramètres peut être effectuée séparément et on aboutit à trois distributions différentes qui se rapprochent d'autant plus l'une de l'autre que les grains se rapprochent de la symétrie sphérique. L'écart qu'elles présentent entre elles peut donner une idée de l'aplatissement moyen et des rapports existant entre les dimensions.

Il semble cependant plus valable de caractériser chaque grain par un rayon équivalent, tel qu'il a été défini précédemment :

$$\left[V, 4, 4 \right] \quad \frac{3}{r_0} = \frac{1}{X_0} + \frac{1}{Y_0} + \frac{1}{Z_0}$$

ou, plus précisément, dans le cas actuel, par un diamètre équivalent.

TABLEAU VII.I.a

=====

Exemple d'analyse granulométrique sur le rayon équivalent r_0 .

CLASSES 2 r_0 .	EFFECTIF REEL	FREQUENCE THEORIQUE
8	1	0,7
8,5	2	2,0
9	7	4,8
9,5	6	9,4
10	16	15,1
10,5	19	20,0
11	26	21,7
11,5	19	18,7
12	11	13,9
12,5	7	8,4
13	6	4,0
13,5	2	1,6
14	1	0,5

Une telle équivalence est sujette à discussion; cependant, comme les trois dimensions réelles sont sensiblement du même ordre de grandeur, on peut ainsi rapprocher et comparer entre elles des valeurs caractéristiques des grains.

L'examen d'échantillons différents fournit des tableaux du type du tableau VII.I.a, en utilisant pour plus de commodité une unité de dimension arbitraire, correspondant aux graduations du micromètre oculaire, qu'un étalonnage ultérieur permet de transformer en millimètres. L'histogramme obtenu - fig. VII.I.II - présente effectivement l'allure typique correspondant à une loi normale de GAUSS. Dans l'exemple traité ici, correspondant à la souche Ia, et pour un nombre de grains analysés $N = 122$, on obtient une valeur moyenne du diamètre équivalent $2 \bar{r}_0$ égal à 10,95, soit 0,096 mm et un écart type de 1,12 soit 0,01 mm, d'où l'écart type réduit $\Sigma = 0,10$.

D'une façon générale, les valeurs de Σ ainsi calculées varient de 0,08 à 0,14 selon les échantillons et prennent toujours des valeurs inférieures à celles déduites des données cinétiques des mêmes échantillons. tableau VII.I.b - Un tel écart provient probablement de la forme irrégulière et déchiquetée des grains, dont, en fait, il n'est pas possible de tenir compte. Cette constatation laisse prévoir que le rayon équivalent moyen $\bar{r}_0$ trouvé par cette méthode doit être en fait légèrement supérieur à sa valeur réelle.

TABLEAU VII.I.b

=====

Comparaison des écarts types réduits.

Souche	Σ mesures optiques	Σ mesures cinétiques
I _a	0,10 - 0,11	0,13 - 0,19
Ib	0,11 - 0,13	0,18 - 0,22
III b	0,08 - 0,10	0,15 - 0,19

VII. 2 - DETERMINATION DE LA MASSE VOLUMIQUE MOYENNE DES GRAINS.

Ces résultats ont été utilisés pour la détermination de la masse volumique moyenne des grains (86). Dans un échantillon qui admet une distribution normale d'écart type réduit Σ , le volume occupé par N grains de rayon moyen équivalent $\bar{r}_0$ est :

$$\left[\text{VI}, 1, 2 \right] \quad V_0 = \frac{4}{3} \pi \bar{r}_0^3 N (1 + 3 \Sigma^2)$$

Connaissant la masse de cet échantillon, on en déduit la masse volumique moyenne

$$\left[\text{VII}, 2, 1 \right] \quad \rho = \frac{M_0}{4/3 \pi \bar{r}_0^3 N (1 + 3 \Sigma^2)}$$

Les déterminations précédentes ont permis de préciser les valeurs du rayon moyen équivalent et de l'écart type. Reste donc à déterminer la valeur de N. Pour cette numération, c'est au fond, une méthode hématimétrique qui est utilisée : une prise d'essai de 1 mg est établie sur un fond quadrillé et l'ensemble des grains est compté par déplacement de la platine du microscope. Les causes d'erreur sont nombreuses, ce qui impose un certain nombre de déterminations séparées. Les résultats du tableau VII.2.a conduisent à la valeur moyenne :

$$\rho_g = 4,65 \pm 0,15$$

TABLEAU VII.2.a

=====

Détermination de la masse spécifique moyenne des grains.

($M_0 = 1 \text{ mg}$)

$10^2 \cdot \bar{r}_0 \text{ mm}$	N	ρ
3,15	1555	4,60
	1580	4,52
4,25	640	4,58
	620	4,73
4,85	405	4,80
	425	4,57
7,25	120	4,78

Les valeurs expérimentales de la masse volumique vraie de Cu Br_2 sont rares et contradictoires; il paraît donc plus judicieux d'avoir recours directement à la valeur de la masse volumique théorique, calculée à partir des paramètres de la maille cristalline (87); on obtient $4,88_2$. Cette valeur est en accord avec celle que l'on peut déduire de mesures de masse volumique par l'hélium (88) (89), 4,85, valeur qui ne s'éloigne pas de la valeur théorique de plus de 1% environ.

Ce résultat permet le calcul de la porosité propre des grains, soit $\xi_g \sim 0,05$, (1,1,1,) valeur suffisamment faible pour justifier l'approximation de non porosité des grains.

CHAPITRE VIII

INFLUENCE DE LA PRESSION GAZEUSE SUR LA VITESSE DE LA REACTION.

L'établissement de la loi générale de réaction en régime d'attaque uniforme [V.I.1. et 2] admet l'existence d'une relation linéaire liant la vitesse de réaction et l'écart de pression $[P - p_0]$ entre la pression d'équilibre thermodynamique P et la pression partielle p_0 du gaz au voisinage de l'échantillon:

$$\left[\text{V.I.1} \right] \quad a = k (P - p_0) \frac{M_0}{m_0} \tau_0 \varphi(t) \quad \text{décomposition}$$

$$\left[\text{V.I.2} \right] \quad a = k (p_0 - P) \frac{M_0}{m_0} \tau_0 \varphi(t) \quad \text{formation}$$

La couche formée est parfaitement perméable et la pression du gaz au voisinage de l'interface réactionnel est égale à la pression gazeuse p_0 . Les conditions de validité et d'application de cette loi générale ont été discutées précédemment.

L'étude de l'influence de la pression partielle de gaz sur la vitesse de réaction a été limitée au cas le plus généralement rencontré en régime d'attaque uniforme, où la réaction admet une loi en puissance $2/3$.

Sur des échantillons issus d'une même souche, on effectue, à une même température, des réactions (décompositions et formations) sous différentes pressions de brome.

Pour éviter une variation de pression au cours de la réaction, le volume occupé par le gaz est augmenté de façon notable et on se limite aux taux d'avancement compris entre 0,15 (établissement préalable de l'interface - IV.3.b) et 0,45 environ, en utilisant la méthode à front semblable [IV.3.3]. Les pressions de brome sont, rappelons-le, mesurées à l'aide d'une jauge L.K.B. qui, après étalonnage, permet une mesure des pressions dans le domaine 0,10 - 2,80 mm de mercure à 0,05 mm près.

A. - Réactions de Décomposition.

La loi de vitesse est de la forme [V.I.I] ; on en déduit

$$a = k (P - p_0) \frac{M_0}{m_0} \tau_0 \psi(t) = a_0 \left(1 - \frac{a_0}{3} t\right)^2$$

La vitesse initiale peut être atteinte soit par extrapolation jusqu'à $t = 0$ des valeurs précédentes, soit, plus simplement, à partir de la pente de la transformée linéaire de [V.4.2] : dans tous les cas, les valeurs sont concordantes.

L'existence d'une hétérogénéité des grains n'est pas gênante [VI.3]. Les valeurs expérimentales de a , obtenues pour plusieurs taux de réaction, sous différentes pressions de brome à 126° et 132°, sont rassemblées tableau VIII.a. La figure VIII.I montre qu'à une même température, les points expérimentaux relatifs à un même taux de réaction, se placent sensiblement sur une droite, ce qui traduit effectivement une proportionnalité entre la vitesse et la pression gazeuse p_0 . D'autre part, les droites correspondant, pour une même température, à différentes valeurs du taux d'avancement tendent toutes vers un même point P de l'axe des pressions; cette valeur pour laquelle s'annule la vitesse, doit donc être égale à la pression d'équilibre thermodynamique P.

B. - Réactions de Formation.

En effectuant la recombinaison d'un échantillon qui vient d'être décomposé, sous une pression de brome gazeux légèrement supérieure à la pression d'équilibre, la réaction obéit à une loi de puissance $2/3$ [V.6.A] la loi de vitesse est de la forme [V.I.2] ce qui peut s'écrire dans le cas suivant ;

$$a = k (p_0 - p) \frac{M_0}{m_0} \quad \text{et} \quad \psi(t) = a_0 \left(1 - \frac{a_0}{3} t\right)^2$$

TABLEAU VIII.a

=====

Variation de la vitesse équivalente de réaction $10^2 a_x$
avec le taux d'avancement et la pression de brome
(p_0 en mm de mercure)

$t = 123^\circ\text{C}$	$\alpha \backslash p_0$	10^{-3}	0,20	0,40	0,50	0,75	0,90
	α						
	0	4,90	3,55	2,00	1,25	1,00	2,15
	0,40	3,50	2,35	1,35	0,75	0,65	1,40

$t = 132^\circ\text{C}$	$\alpha \backslash p_0$	10^{-3}	0,20	0,40	0,60	1,40	1,50	1,70
	α							
	0	11,30	9,30	7,05	4,25	3,40	4,30	6,45
	0,20	9,80	8,05	6,40	3,65	2,70	3,70	5,65
	0,40	8,00	7,45	4,90	3,00	2,10	2,85	4,50

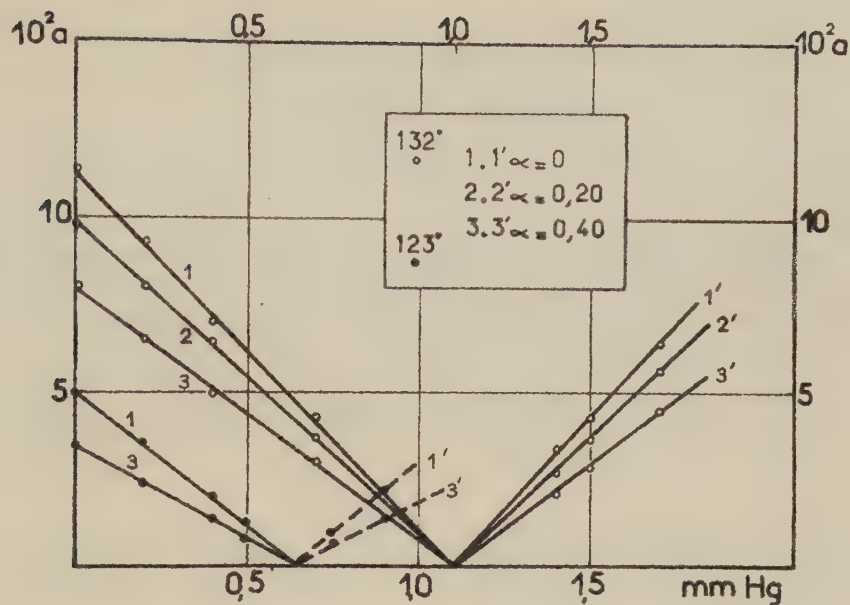


Fig. VIII . I

Variation de la vitesse en fonction de la pression
à différents degrés d'avancement

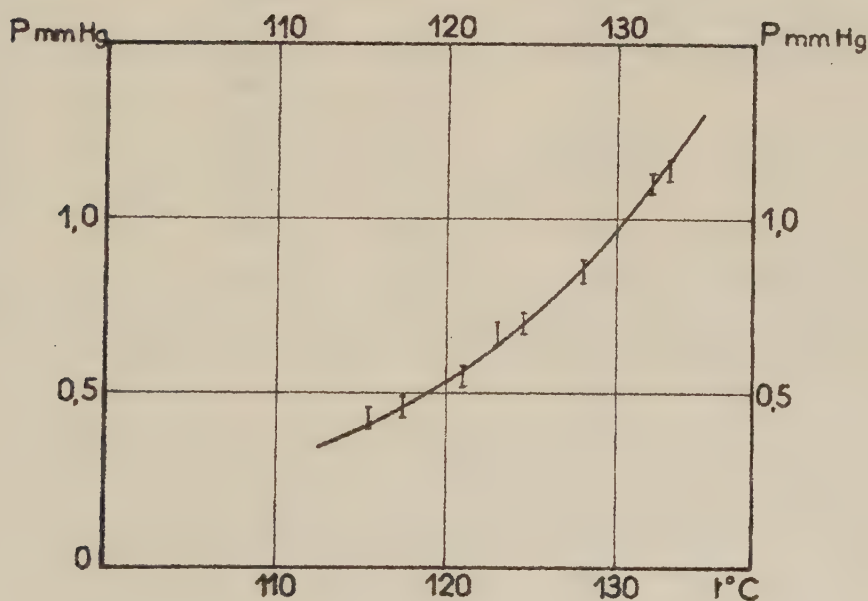


Fig. VIII . II

Variation de la pression de dissociation de CuBr_2 avec la température
(Détermination cinétique en régime d'attaque uniforme)

TABLEAU VIII. b

=====

Détermination cinétique, en régime d'attaque uniforme,
de la pression d'équilibre thermodynamique de la réaction



t° C	P mm de mercure
115°5	0,43 ± 0,05
117°5	0,46 -
121°	0,55 -
123°	0,67 -
124°5	0,70 -
128°	0,85 -
132°	1,10 -
133°	1,15 -

L'étude en formation, a été menée comme en décomposition, sur des échantillons n'ayant subis qu'une seule décomposition. Dans le domaine de pression exploré, proche de la pression d'équilibre, les points expérimentaux, pour un même taux d'avancement, s'alignent sensiblement (fig.VIII.I): la relation proposée, liant la vitesse v à la pression P_0 , se trouve vérifiée au voisinage au moins de la pression d'équilibre.

A la même température, les deux faisceaux de droites, traduisent, pour différents taux d'avancement, la variation de la vitesse de réaction en décomposition et en formation, en fonction de la pression P_0 ; ils admettent un point de convergence commun pour lequel la vitesse s'annule; ce point représente la pression d'équilibre thermodynamique: il n'existe pas de zone de métastabilité. On voit immédiatement l'intérêt de ce résultat qui permet d'atteindre, par une méthode cinétique, les pressions d'équilibre thermodynamique, à condition de s'assurer de l'inexistence d'un domaine de métastabilité, en abordant l'équilibre par décomposition et par formation.

Quelques valeurs expérimentales de P discutées plus loin, ont été ainsi obtenues, tableau VIII.b; [XVIII.I].

Ces résultats sont à rapprocher de ceux de ZAWADSKY et Coll., dans leur étude sur la décomposition de différents carbonates (90) (91) (92) (93).

Ces auteurs ont montré que si l'aire de l'interface reste constante, les lois de vitesse obtenues sont, avec nos notations, en formation, du type $v_1 = K_1 (P - P_0)$ et en décomposition, $v_2 = K_2 (P_0 - P)$.

De plus, ils ont montré qu'au voisinage de la pression d'équilibre, K_I est égal à K_2 , ce qui se trouve effectivement réalisé dans le cas présent. Ce dernier résultat ne doit toutefois être admis qu'avec réserve; il suppose qu'aucune modification de l'interface ne se produit lors de l'une ou l'autre réaction, ce qui est sensiblement réalisé dans l'exemple étudié avec les conditions expérimentales précisées plus haut. Rien ne prouve d'ailleurs que les constantes d'évolution du système vers la décomposition K_I et vers la formation K_2 puissent être égales, si ce n'est, peut-être, au voisinage immédiat de l'équilibre dans certains exemples soigneusement choisis (52) (94) (95) (96).

CHAPITRE IX

INFLUENCE DE LA SURFACE DE L'ÉCHANTILLON SUR LA VITESSE DE RÉACTION

IX. I - INFLUENCE DE LA SURFACE SPÉCIFIQUE.

Selon la méthode de préparation utilisée, il est possible d'obtenir des échantillons de bromure cuivrique possédant des surfaces spécifiques assez différentes les unes des autres, comprises entre 7 et 25 m²/g environ; elles sont mesurées par méthode BET classique [IV.2.B] ; leurs valeurs ne sont connues qu'à 1 ou 2 m²/g près.

A partir de la masse volumique des grains et de la surface spécifique de l'échantillon, il semble à priori possible d'atteindre la valeur du rayon moyen des grains sphéroïdaux (97), (On obtiendrait, de même, en symétrie cylindrique, $\bar{r}_0 = \frac{2}{\sigma \rho_g}$ et en symétrie plane $\bar{r}_0 = \frac{1}{\sigma \rho_g}$):

$$[IX.I.I] \quad \bar{r}_0 = \frac{3}{\sigma \rho_g}$$

Dans le cas présent, on est conduit à des valeurs du rayon moyen équivalent de l'ordre de 0,05 - 0,15 μ , considérablement plus faibles que les valeurs prévues par tamisage et retrouvées par observation optique où, selon les échantillons, le rayon équivalent est compris entre 20 et 75 μ . L'existence d'une grande surface interne, due aux pores, peut être à l'origine de cet écart important entre la surface spécifique et la surface géométrique correspondant à r_0 ;

l'établissement d'une relation, liant éventuellement les variations de surface spécifique aux variations de porosité des grains, permettrait de le préciser (98); les mesures de porosité des grains, qui fournissent des valeurs expérimentales demeurant, dans les différents cas, voisines de 0,05 - 0,07 [VII.2], sont trop imprécises pour apporter quelque indication utile.

Pour en préciser la texture (99), une étude de porosimétrie des grains, à partir de l'hystérésis des courbes d'adsorption et de désorption d'azote à la température de l'azote liquide (103) (104) (105), montre l'existence de pores dont les rayons varient, de façon confuse d'ailleurs de 30 à 250 Å, avec un maximum de fréquence peu marqué entre 60 et 80 Å: la surface interne, due aux pores, semble n'être qu'une faible fraction de la surface totale.

On est ainsi amené à définir un coefficient de rayosité des grains, rapport de la surface réelle d'un grain, déduite de sa surface spécifique, à la surface géométrique de la sphère équivalente.

$$[\text{IX.I.2}] \quad \mathcal{R} = \frac{\nabla}{4\pi N \bar{r}_0^2}$$

où N représente le nombre de grains contenus dans I g d'échantillon.

Pour les différents échantillons considérés, la valeur trouvée de $\mathcal{R}$, de l'ordre de 500, paraît anormalement élevée mais peut s'interpréter par le contour très tourmenté des grains que révèle l'observation au microscope.

En régime d'attaque uniforme, la vitesse de réaction dépend de l'aire de l'interface, constamment proportionnelle à l'aire initiale totale des grains, et, par suite, à la surface spécifique de l'échantillon; en particulier, la vitesse initiale peut être considérée comme un paramètre caractéristique de la réaction étudiée, soit, pour une décomposition :

$$a_0 = k (P - p_0) \frac{M_0}{m_0} \nabla_0$$

Expérimentalement, les vitesses initiales sont tirées des courbes de décomposition, effectuées sous vide, d'échantillons de différentes surfaces spécifiques; il n'y a pas lieu de tenir compte des corrections, très faibles, dues à des dispersions différentes des échantillons. Les résultats expérimentaux, reportés sur la figure IX.1.I, montrent que la vitesse de décomposition, conformément aux hypothèses émises, est proportionnelle à la surface spécifique de l'échantillon en régime d'attaque uniforme.

Comme nous allons l'examiner maintenant, ce résultat tendrait à laisser prévoir que l'évolution de l'échantillon dans le temps, qui se manifeste par une variation systématique de la vitesse initiale, semble due en grande partie à une modification de l'état de la surface.

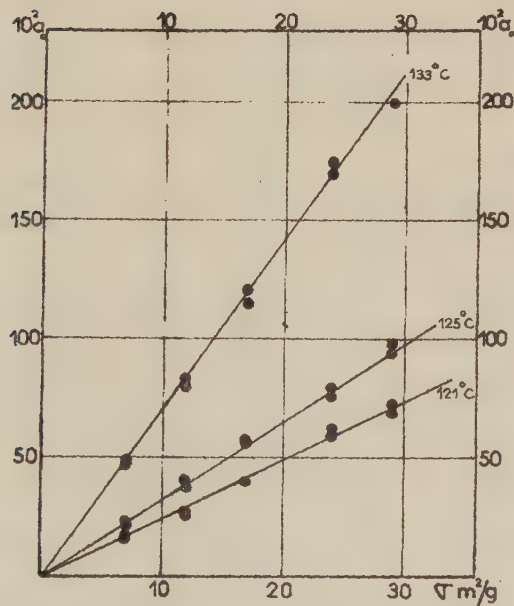


Fig. IX . 1 . I

Variation de la vitesse initiale avec la
surface spécifique de l'échantillon

TABLEAU IX.I.a

=====

Variation de la vitesse initiale équivalente a_0

avec la surface spécifique de l'échantillon

$\sigma_0 \text{ m}^2/\text{g}$	$10^2 a_0$		
	121°	125°	133°
7	1,65	2,20	4,70
	1,80	2,35	4,90
12	2,65	3,80	8,00
	2,80	3,95	8,30
17	4,00	5,60	11,50
	4,10	5,80	12,20
24	5,90	7,60	17,0
	6,20	8,10	17,5
29	6,80	9,40	20,0
	7,25	9,80	20,5

IX. 2 - EVOLUTION DE L'ECHANTILLON.

La réaction étudiée est parfaitement réversible et il semblerait possible de ramener un échantillon, qui vient d'être décomposé, à son état initial par simple recombinaison, sans modifier aucun de ses caractères. En fait, si l'on fait subir à un échantillon donné une série de recombinaisons identiques, les décompositions étudiées, toutes réalisées dans les mêmes conditions, ne sont pas exactement reproductibles (106). Bien que la loi générale de réaction soit toujours exactement suivie, on observe une évolution progressive de la vitesse initiale, une croissance systématique en fonction du nombre n de décompositions successives subies par l'échantillon. Lorsque n devient grand, a_0 semble tendre vers une valeur limite $[a_0]_{\infty}$ (107) et les valeurs expérimentales obéissent alors à une loi de la forme - fig. IX.2.I -

$$[IX.2.I] \quad \frac{a_0 - [a_0]_1}{[a_0]_{\infty} - [a_0]_1} = 1 - e^{-(n-1)c}$$

avec $a_0 = [a_0]_1$ pour $n = 1$. Entre deux valeurs $[a_0]_n$ et $[a_0]_{n+1}$ de a_0 correspondant à deux décompositions successives, existe la relation déduite de (IX.2.I)

$$\text{Log} \frac{[a_0]_{\infty} - [a_0]_{n+1}}{[a_0]_{\infty} - [a_0]_n} = c$$

qui, en posant $c = -\text{Log } C$, prend la forme linéaire

$$[VIII.2.2] \quad [a_0]_n = C [a_0]_{n+1} + (1-C) [a_0]_{\infty}$$

TABLEAU IX.2.a

=====

Evolution de $[a_o]_n$ avec le nombre de décompositions
subies par l'échantillon.

($t = 126^\circ$ $\nabla_o = 24 \text{ m}^2/\text{g}$ $c = - 0,18$)

n	1	2	3	4	5	6	7	∞
$10^2 [a_o]_n$	7,60	8,00	8,40	9,00	9,40	9,65	9,90	10,8
σ_o	24	27	27	28	28	29	29	-

TABLEAU VIII.2.b

=====

Valeurs de c, à différentes températures,
pour diverses souches

t	121°	125°	131°	133°	136°	137°	139°
Ia	0,17	0,13	0,16	0,15			0,20
IIb			0,12			0,12	
IIIa				0,20	0,20		

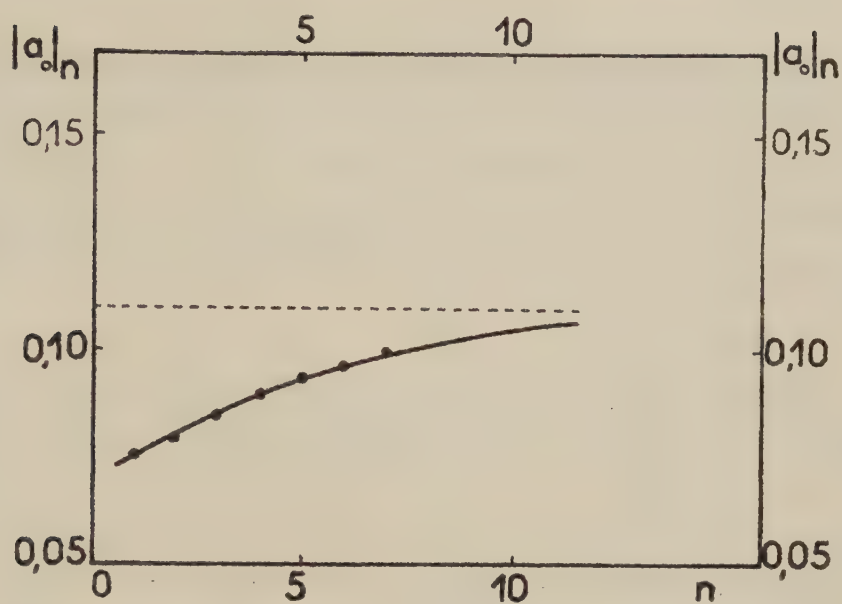


Fig. IX . 2 . I

Evolution de la vitesse initiale avec le nombre de décompositions subies par l'échantillon

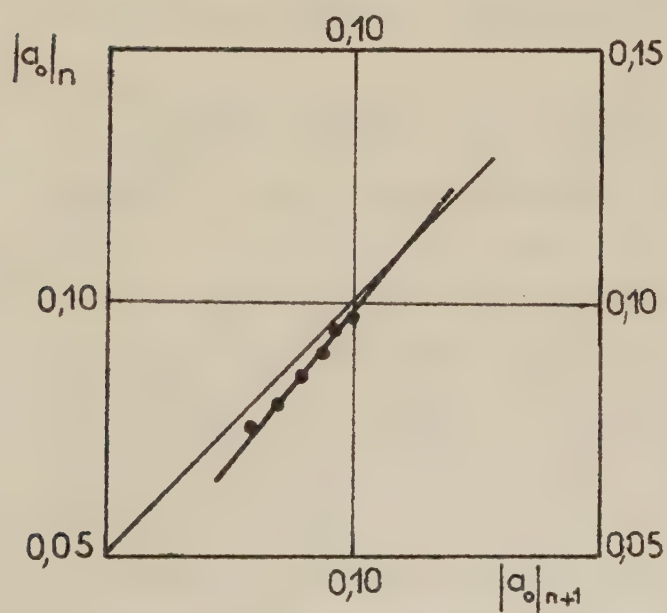


Fig. IX . 2 . II

Méthode d'extrapolation de la vitesse "limite"

De la représentation graphique, obtenue en portant $[a_0]_{n+1}$ en abscisse et $[a_0]_n$ en ordonnée, se déduit le coefficient C de l'exponentielle. La valeur limite $[a_0]_{\infty}$ se calcule directement ou, plus simplement, se détermine par l'intersection de la droite représentative avec la première bissectrice puisque $[a_0]_n$ et $[a_0]_{n+1}$ tendent vers la même limite $[a_0]_{\infty}$ lorsque n croît - fig. IX.2.II.

Pour des échantillons issus d'une même souche, subissant une série de décompositions successives dans des conditions expérimentales identiques, on retrouve une évolution semblable de la vitesse initiale, avec une même valeur limite de $[a_0]_{\infty}$; le coefficient de l'exponentielle conserve une valeur à peu près constante ; par exemple, on trouve à 126 °, $C = 0,18 \pm 0,02$ pour la souche Ia. Lorsque l'on passe d'une souche à une autre, on observe le même phénomène : a_0 évolue vers une limite mais, sous conditions expérimentales identiques, on ne retrouve pas la même valeur de C, sans que cet écart puisse facilement s'expliquer. Lorsque les décompositions sont effectuées, sur des échantillons issus d'une même souche, à des paliers de température différents, le phénomène reste semblable ; il convient de noter toutefois que le coefficient de l'exponentielle C paraît sensible à la température selon une loi que la dispersion des points expérimentaux n'a pas permis de préciser (fig. IX.2.III).

On est ainsi conduit à prendre comme hypothèse que l'augmentation systématique de vitesse initiale est due à une variation de la surface spécifique de l'échantillon. Quelques mesures de surface effectuées par la méthode gravimétrique (106) sur des échantillons qui ont été soumis à de tels cycles de décompositions et de formations, semblent, malgré l'imprécision des déterminations, confirmer ce point de vue (fig. IX.2.IV) ; par ailleurs, l'étude des courbes expérimentales révèle une légère diminution de la valeur de l'écart-type Σ avec le nombre de décompositions ; par exemple, pour l'échantillon de la souche I à étudier, Σ passe de 0,13 - 0,19 à 0,11 - 0,15 après 7 cycles.

Les grains paraissent conserver leur taille et leur porosité n'est apparemment pas modifiée, ξ conserve une valeur voisine de 0,05 - 0,07. Une étude de porosimétrie [VII.I.] sur des échantillons de masse importante - de l'ordre du gramme - soumis à une série de cycles semblables traduit une modification

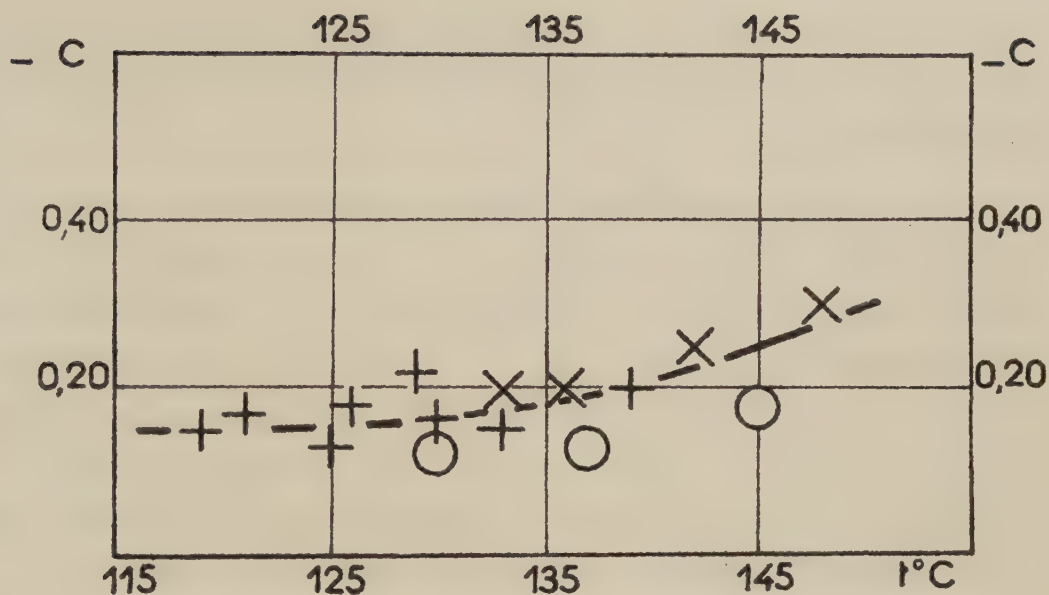


Fig. IX . 2 . III

Variation du coefficient c avec la température

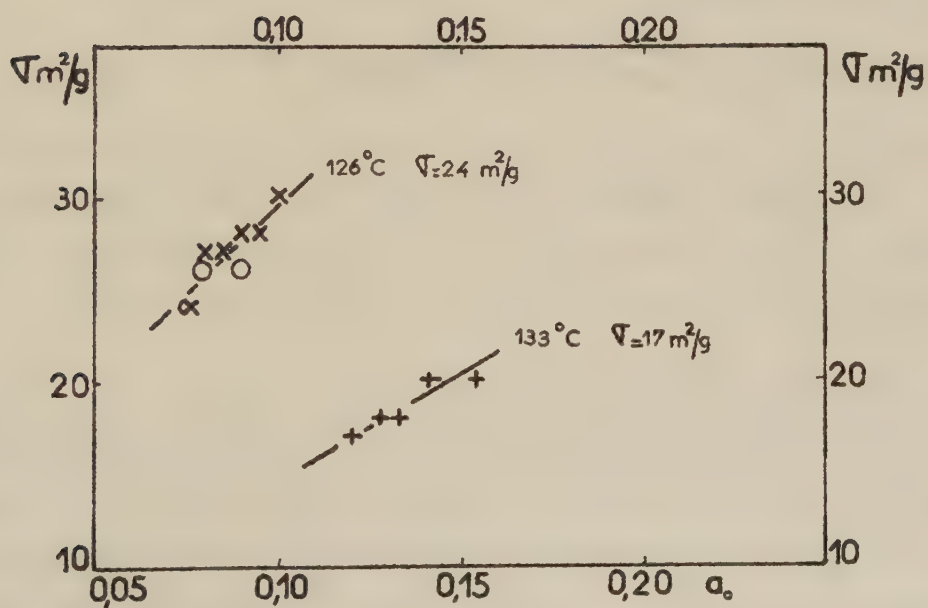


Fig. IX . 2 . IV

Variation de la surface spécifique en fonction de la vitesse initiale a_0 selon le nombre de décompositions subies par l'échantillon

de la répartition des pores et accuse un certain accroissement de la proportion des pores de faible rayon (20 - 40 Å) ainsi que l'apparition probable de pores de gros diamètre.

Donc, tout en restant chimiquement semblable en fin de cycle, un échantillon subit une modification de certains de ses caractères physiques sous l'action d'une suite de décompositions et de recombinaisons; à partir des constatations expérimentales précédentes, on peut essayer d'en interpréter l'origine, au moins qualitativement. D'une part, pendant tout le déroulement d'une réaction, le gaz peut se créer de nouveaux passages, tandis que d'autres sont agrandis ou colmatés. D'autre part, l'interface réactionnel, siège du réarrangement cristallin, est une zone de très forte réactivité susceptible de modifier la texture de l'échantillon, en particulier sous l'action des deux phénomènes antagonistes de division et de réadhesion; comme il a été montré par ailleurs que ces deux phénomènes peuvent arriver à se compenser, il semble effectivement possible que l'on puisse tendre vers un "état d'équilibre". L'augmentation constatée de la vitesse de réaction, due à un accroissement de surface, paraît ainsi ne traduire qu'une certaine fragmentation limitée des agrégats constituant les grains.

IX - 3. - INFLUENCE DE LA MASSE DE L'ECHANTILLON

En régime d'attaque uniforme, la réaction globale est l'image de la réaction sur un seul grain. L'aire totale de l'interface réactionnel dépend donc du nombre de grains et reste proportionnelle à la masse de l'échantillon : $S = M_0 \sigma_0 \varphi(t)$; l'expression de la vitesse ne dépend pas des paramètres du lit :

$$v = k (P - p_0) M_0 \sigma_0 \varphi(t)$$

Les courbes thermopondérales expérimentales, obtenues pour des échantillons de masses M_0 différentes, peuvent toujours être transformées pour traduire la mise en réaction d'un équivalent gazeux; les autres paramètres restant par ailleurs inchangés, les valeurs de la vitesse initiale a_0 demeurent indépendantes de M_0 .

Ainsi, dans le cas très simple des réactions obéissant à une loi de puissance, on dispose d'un critère simple d'identification et de caractérisation du régime d'attaque uniforme qu'il est aisé de mettre en oeuvre (fig. IX.3.1).

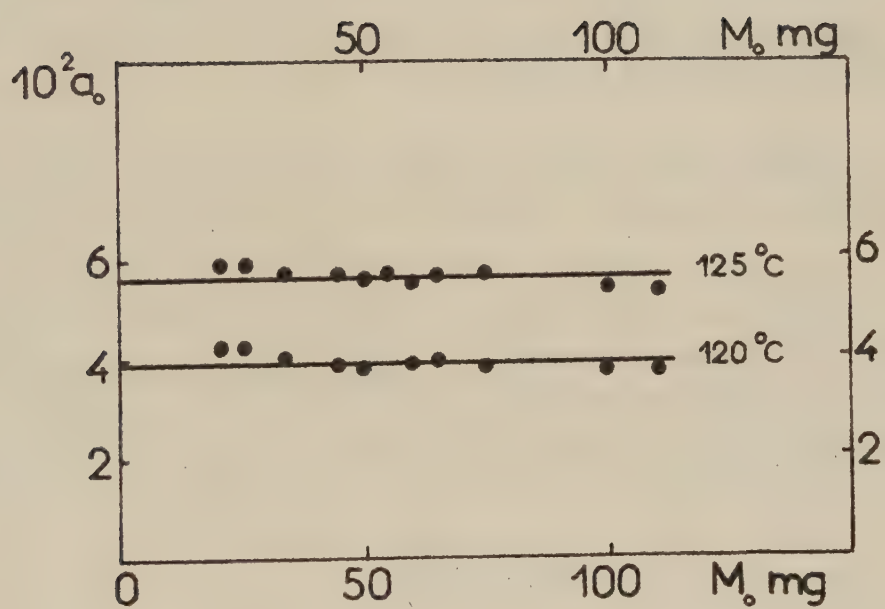


Fig. IX . 3 . I

Variation de la vitesse initiale avec la masse de l'échantillon

Lorsque la masse de l'échantillon augmente, on tend à s'écarter du régime d'attaque uniforme et le lit poreux, dans la nacelle, peut atteindre une épaisseur supérieure à la valeur limite à partir de laquelle les lois du régime d'attaque uniforme cessent d'être applicables :

$$E < 0,2 \sqrt{\frac{B}{k s}}$$

Expérimentalement, nous avons pu montrer que, dans le domaine étudié, il fallait toujours avoir $E < 0,1$ mm. Pour délimiter de manière approximative le domaine d'application de ce régime, il suffit de déterminer jusqu'à quelle valeur de la masse de l'échantillon, la vitesse initiale a_0 reste pratiquement constante pour une aire donnée A du lit.

Ce critère est-il encore valable si l'on est amené à tenir compte de la perméabilité de la couche de produit formé sur chaque grain ? Si cette couche est traversée par un courant gazeux quasi-stationnaire, obéissant à la loi de DARCY, on peut établir des expressions des lois de vitesse et de réaction, destinées à représenter le phénomène, comme nous l'avons vu précédemment dans l'étude de la bromuration de CuBr précipité [V.6.4.] à [V.6.6.] ; on met ainsi en évidence les deux quantités a_0 et f qui ne contiennent aucun paramètre du lit :

$$[IX.3.1] \quad \begin{cases} a_0 = k (p_0 - P) \frac{M_0}{m_0} \sigma_0 \\ f = \frac{k}{B^*} r_0 \mathcal{R} \end{cases}$$

En symétrie plane ou cylindrique, on obtiendrait des expressions semblables.

Donc, tant que la réaction se développe simultanément et de façon identique dans tous les grains de l'échantillon, l'évolution de la réaction α en fonction du temps, est représentée par une seule et même courbe quelle que soit la masse de l'échantillon et la vitesse initiale demeure constante, les conditions expérimentales restant par ailleurs identiques : en régime d'attaque uniforme, les paramètres des grains interviennent seuls.

CHAPITRE X

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE EN REGIME D'ATTAQUE UNIFORME

X. 1. Réactions possédant une loi de puissance

Dans les conditions expérimentales envisagées, la forme des courbes, obtenues en régime d'attaque uniforme, laisse toujours présager que le processus de germination donnant naissance à l'interface est très rapide : aucune période de latence n'est décelable et la vitesse initiale a la valeur maximale. La courbe globale exprimant la marche de la réaction en fonction du temps est l'image de la progression de l'interface réactionnel qui se trouve être le phénomène régulateur puisqu'il est le plus lent.

Pour rechercher si la vitesse de la réaction varie en fonction de la température suivant une loi d'Arrhénius et admet par conséquent une énergie d'activation, nous avons déterminé les vitesses de réaction à partir des courbes expérimentales $\alpha = f(t)$ à différentes températures. Pour qu'une valeur correcte de l'énergie d'activation E puisse être atteinte à partir des résultats expérimentaux, la variation de la vitesse doit être exclusivement due à une variation de la température ; tous les autres paramètres doivent être maintenus constants, ce qui impose les conditions suivantes : (a) les échantillons doivent provenir d'une même souche ; (b) l'interface doit avoir une même histoire ; (c) le degré d'avancement doit être le même, de façon à conserver le même facteur géométrique S_α ; (d) l'écart de pression ($P - p_0$) entre la pression d'équilibre thermodynamique P et la pression gazeuse p_0 , doit conserver une même valeur, ce qui impose un changement de p_0 avec la température. Dans ces conditions seulement, la représentation graphique de la loi d'Arrhénius, obtenue en portant $\log v_\alpha$ en fonction de l'inverse de la température absolue, est une droite dont la pente permet le calcul de l'énergie d'activation E_α au degré d'avancement α . En outre, la réaction est régulée par un processus unique pendant tout son déroulement si, pour tous les degrés d'avancement, on conserve une même valeur de l'énergie d'activation

et celle-ci peut être alors retrouvée d'une façon simple à partir de la loi théorique interprétant la marche ou la vitesse de la réaction.

Dans le cas de réactions obéissant à des lois de puissance, la variation de la vitesse en fonction de la température ne fait que traduire la variation de la constante de vitesse k , qui ne dépend que de la température, soit $k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$; à partir de la loi générale de vitesse (V. 1.1), qui s'exprime par une relation de la forme

$$[X.1.1] \quad v_{\alpha} = k_0 (P-p_0) s_{\alpha} e^{-\frac{E}{RT}}$$

on en déduit

$$\frac{d \log v_{\alpha}}{dT} = \frac{E_{\alpha}}{RT^2} = \frac{d \log k}{dT}$$

Dans ce cas précis, l'énergie d'activation de réaction est égale à l'incrément thermique E lié à la constante de vitesse :

$$[X. 1.2] \quad E = E$$

La vitesse de réaction, qui obéit à [X.1.1] et demeure proportionnelle à l'écart de pression $(P-p_0)$, tout au moins dans le domaine exploré proche de la pression d'équilibre, peut être ramenée à la vitesse qui existerait sous un écart unitaire de pression, dans l'exemple particulier que nous étudions : en remplaçant $\log v_{\alpha}$ par $\log \frac{v_{\alpha}}{(P-p_0)}$, la représentation graphique doit fournir une même valeur de l'énergie d'activation que précédemment. Mais pour qu'une telle forme soit utilisable, il est nécessaire de s'assurer au préalable que la loi de vitesse est effectivement une fonction linéaire de l'écart de pression.

D'autre part, lorsqu'une décomposition est effectuée sous vide, $p_0 \neq 0$, à différentes températures, on a, pour un même degré d'avancement

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{p_1}{p_2} e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

Si la réaction est réversible, la pression d'équilibre thermodynamique P est liée à la température ; en appelant ΔH l'enthalpie de réaction,

$$\frac{p_1}{p_2} = e^{-\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

on obtient

$$[X.1.3] \quad \frac{d \log v}{dT} = \frac{d \log k}{dT} + \frac{d \log P}{dT} = \frac{E + \Delta H}{RT^2} = \frac{W}{RT^2}$$

Ce n'est plus l'énergie d'activation E , mais la somme W de l'énergie d'activation E et de l'enthalpie de réaction ΔH que procure la représentation graphique de la loi d'Arrhénius ; nous aurons à revenir sur ce résultat.

Remarque : L'énergie d'activation se trouve-t-elle influencée par l'hétérogénéité de forme ou de taille des grains de l'échantillon ? La vitesse a observée dans la décomposition d'un échantillon non homogène est proportionnelle à la vitesse $[a]$ que l'on obtiendrait avec un échantillon rigoureusement homogène [VI. 3.3] :

$$a = \psi [a]$$

où ψ représente un facteur dépendant de la forme des grains et de l'écart-type et constant dans tout le domaine où la réaction possède un ordre formel (VI.3.1); l'expression de l'énergie d'activation ne se trouve pas modifiée dans le domaine de validité de la transformée linéaire lorsque la distribution obéit

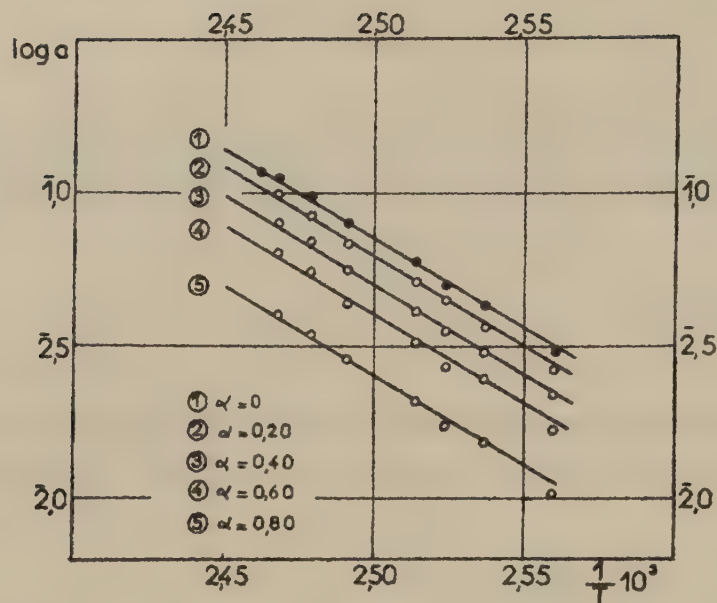


Fig. X . 1 . I

Variation de la vitesse, à différents
taux d'avancement, avec la température

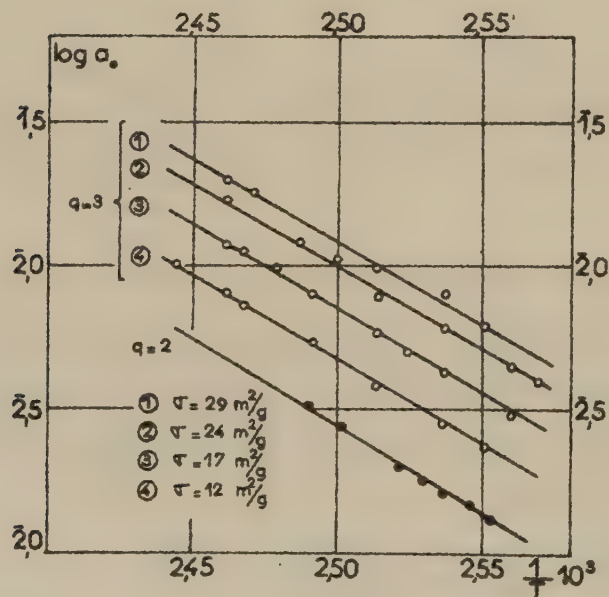


Fig. X . 1 . II

Variation de la vitesse initiale avec la température

q = 3 grains sphéroïdaux

q = 2 grains cylindroïdes

à la loi de GAUSS et demeure modérée ; en dehors de ce domaine, la distribution acquiert une influence plus grande mais non prépondérante.

Les remarques précédentes doivent permettre une interprétation correcte des résultats expérimentaux. En étudiant d'abord la variation de la vitesse de décomposition sous vide, à différents taux d'avancement, en fonction de la température, les points expérimentaux, pour une même valeur de α (nous avons pris 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8) se placent sur des droites parallèles entre elles et parallèles à la droite obtenue pour a_0 - fig. X.1.I - : l'énergie d'activation ne dépend pas du taux d'avancement. Comme le laissait prévoir la loi de vitesse, un seul phénomène régulateur régit la réaction. Dans ces conditions, la variation de la seule vitesse initiale a_0 avec la température permet la détermination de W ; les valeurs reportées sur la figure X.1.II. correspondent à des échantillons constitués de grains sphéroïdaux ($q = 3$) de diverses surfaces spécifiques et à des échantillons à grains cylindroïdes ($q = 2$) ; les résultats tirés des échantillons formés de plaquettes très minces ($q = 1$) sont très semblables, bien qu'un peu plus dispersés. Les diverses déterminations relatives à des décompositions sous vide en régime d'attaque uniforme, conduisent à prendre comme valeur moyenne $W = 26 \pm 2$ kcal. mole⁻¹. L'enthalpie de la réaction réversible étudiée, qui peut se calculer à partir de la loi de variation de la pression d'équilibre en fonction de la température [XII.2], vaut $\Delta H = 18,00 \pm 1,50$ kcal. mole⁻¹. On peut alors facilement connaître la valeur de l'énergie d'activation de la réaction chimique $E = 8 \pm 2$ kcal. mole⁻¹.

Quant aux réactions de formation, suivant immédiatement une décomposition, qui sont effectuées sous une pression de brome peu supérieure à la pression d'équilibre et qui suivent une loi de puissance dans ces conditions, elles fournissent des résultats semblables. Sous un même écart

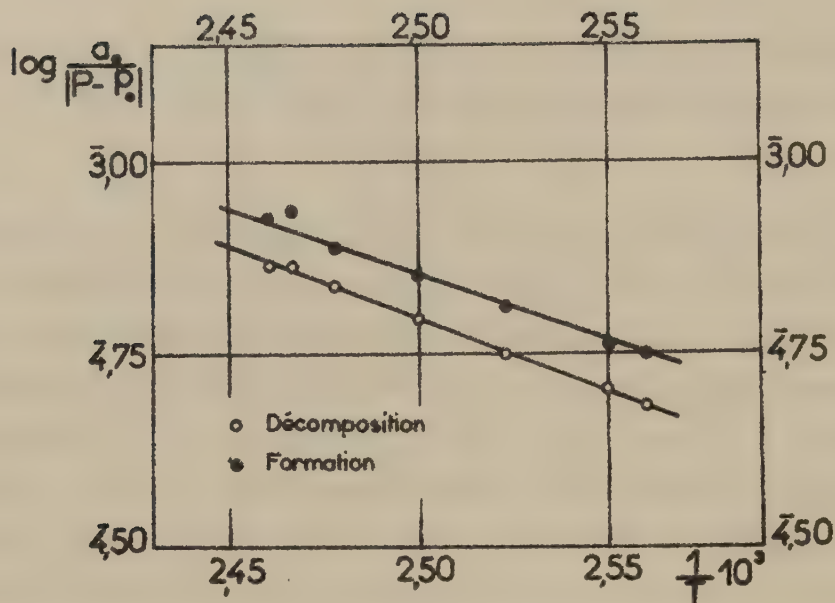


Fig. X . 1 . III

Variation de la vitesse initiale avec la température
(Décompositions suivies de formations)

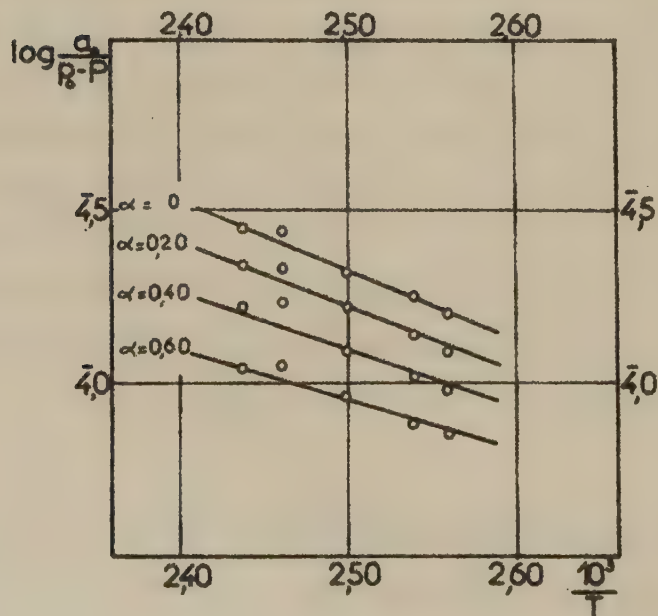


Fig. X . 2 . I

Variation de la vitesse, à différents taux d'avancement, avec la température
(Bromuration de CuBr précipité)

de pression ($P-p_0$), les vitesses sont peu différentes de celles observées en décomposition sur le même échantillon, à la même température mais apparaissent systématiquement légèrement supérieures: cette différence provient d'une légère modification de surface spécifique née de la décomposition. Comme le montre la figure X.1.III, l'énergie d'activation paraît légèrement plus faible en formation qu'en décomposition, sans qu'il semble possible d'indiquer si cet écart est significatif. On est conduit à la valeur moyenne $E = 7 \pm 2 \text{ kcal. mole}^{-1}$.

X. 2. - Réactions perturbées par la couche de produit formé.

Dans l'étude de la formation du bromure cuivrique à partir du bromure cuivreux précipité, il est nécessaire de tenir compte de l'influence exercée par la couche formée sur le flux gazeux pour aboutir à une interprétation correcte du phénomène. Comment varie alors la vitesse avec la température ?

Les considérations développées au paragraphe précédent sont toujours valables ; la température étant l'unique paramètre variable, la représentation habituelle $\log v_\alpha = f\left(\frac{1}{T}\right)$ montre (fig. X.2.I) que: (a) pour un degré d'avancement α , les points expérimentaux se placent correctement sur une droite ; (b) les droites relatives à différentes valeurs de α ne sont plus parallèles entre elles : lorsque α passe de 0 à 0,60, l'énergie d'activation décroît de 8 à 6 kcal. mole⁻¹. Comme nous l'avons montré, la réaction est alors régulée simultanément par deux phénomènes régulateurs, apport du réactif gazeux sur les lieux de la réaction à travers la couche externe formée et processus chimique lui-même.

L'étude de la loi de vitesse, établie plus haut [V.6], vient apporter confirmation de ces résultats :

$$[X. 2.1] \quad a = \frac{a_0 (1 - \alpha)^{2/3}}{1 + f g (\alpha)}$$

Les quantités, figurant dans cette expression, conservent la signification qui leur a été affectée (V. 6.4), rappelons seulement:

$$[X. 2.2] \quad a_0 = k (p_0 - P) S_\alpha$$

$$[X. 2.3] \quad f = \frac{k}{B^*} r_0$$

Par hypothèse, seuls k et B^* varient avec la température ; une dérivation de (X.2.1) selon l'équation d'Arrhénius fournit l'énergie d'activation E_α à un degré d'avancement donné:

$$\frac{d \text{Log } a}{d T} = \frac{E}{R T^2} = \frac{d \text{Log } a_0}{d T} - \frac{f.g (\alpha)}{1 + f.g (\alpha)} \cdot \frac{d \text{Log } f}{d T}$$

A partir du coefficient de perméabilité B^* , on peut toujours se définir, dans un intervalle de température plus ou moins réduit, un incrément thermique de perméabilité e tel que

$$\frac{d \text{Log } B^*}{d T} = \frac{e}{R T^2}$$

Compte tenu de [X.2.2] et [X. 2.3], on obtient alors

$$\frac{d \text{Log } a_0}{d T} = \frac{d \text{Log } k}{d T} = \frac{\ell}{R T^2}$$

$$\frac{d \text{Log } f}{d T} = \frac{d \text{Log } k}{d T} - \frac{d \text{Log } B^*}{d T} = \frac{\ell - e}{R T^2}$$

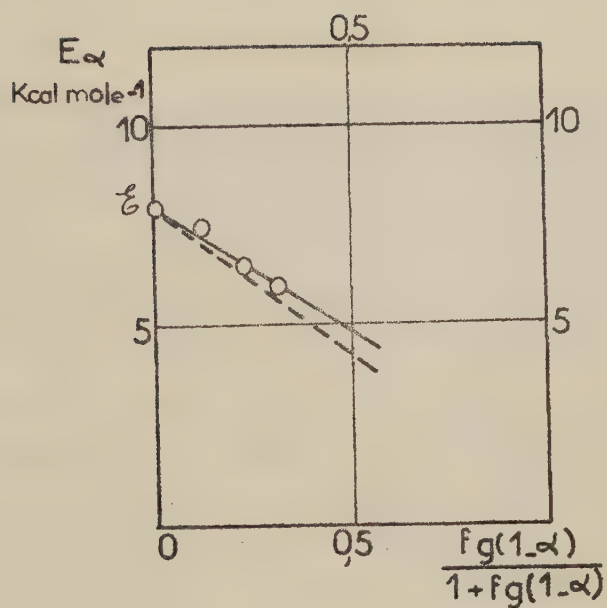


Fig. X . 2 . II

Variation de l'énergie d'activation avec le taux d'avancement

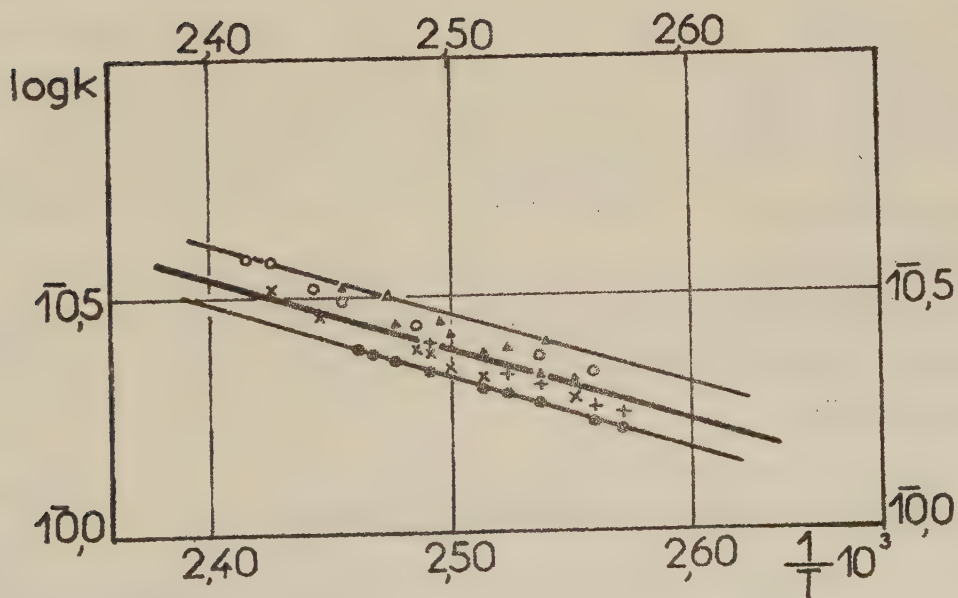


Fig. X . 3 . I

Variation de la constante de vitesse k avec la température

Ces résultats permettent d'obtenir l'expression de l'énergie d'activation E_α , qui ne demeure effectivement plus constante quand le degré d'avancement varie:

$$[X.2.4] \quad E_\alpha = \mathcal{E} - (\mathcal{E} - e) \frac{f g (\alpha)}{1 + f.g (\alpha)}$$

Si l'énergie d'activation est calculée à partir des vitesses initiales a_0 , lorsque celles-ci peuvent être obtenues avec précision, on peut se libérer de l'influence de α , ce qui fournit la valeur $E_0 = 8 \pm 2$ kcal. mole⁻¹, égale, comme précédemment, à l'incrément thermique $\mathcal{E}$ lié à la constante de vitesse k . La représentation graphique de [X.2.4] devrait permettre le calcul de e (fig. X.2.II) mais la valeur expérimentale que l'on peut en tirer n'apparaît guère significative : $e = 1,5 \pm 2,0$ kcal. mole⁻¹; nous verrons ultérieurement que dans le domaine de température envisagé, e demeure voisin de 0,5 kcal. mole⁻¹ [XIII.3].

A côté du régime d'attaque uniforme "simple" où les réactions admettent un ordre formel, il existe un régime d'attaque uniforme (même répartition de pression en tous les points du lit constitué de grains identiques) dans lequel la couche de réactif formé exerce un rôle régulateur : l'énergie d'activation n'est plus indépendante du degré d'avancement. A l'instant initial toutefois où la réaction n'est pas encore perturbée, l'énergie d'activation E_0 conserve la même valeur que dans le cas de régime simple et représente l'énergie d'activation du processus chimique seul : les expressions théoriques proposées permettent une interprétation cohérente des résultats expérimentaux.

X.3. - Constante de vitesse et énergie d'activation.

Il ne reste plus qu'à déterminer la constante de vitesse $k = k_0 e^{-\frac{\mathcal{E}}{RT}}$ de la réaction chimique envisagée pour que soit complètement

définie l'expression théorique de la décomposition thermique du bromure cuivrique. Les valeurs de k , qui s'expriment en seconde par mètre dans le système MKSA, sont tirées des résultats fournis par des séries d'expériences réalisées dans des conditions expérimentales très nettement différentes ; un petit nombre de ces valeurs a été reporté sur la figure X. 3.1 : les points expérimentaux apparaissent très dispersés, mais si l'on considère ceux relatifs à une même série, on constate qu'ils se groupent sur des droites très sensiblement parallèles entre elles ; par suite les valeurs de k ne diffèrent entre elles que de facteurs constants et il est plausible d'admettre que ces écarts proviennent de l'incertitude globale due aux déterminations des valeurs numériques des différents paramètres. Les résultats issus d'échantillons formés de grains sphéroïdaux fournissent les valeurs les moins dispersées ; les points se rassemblent au voisinage d'une droite moyenne représentant la variation de la constante de vitesse avec la température

$$[X. 3. 1] \quad k_{s/m} = 3,1 \cdot 10^{-6} e^{-\frac{3.800}{T}}, \quad E = 7 \pm 2 \text{ kcal. mole}^{-1}$$

(Les réactions de formation, au voisinage de la pression d'équilibre dans le domaine de température considéré, fournissent des valeurs de k très variablement représentées par la même expression).

Lorsque la réaction possède un ordre formel, l'énergie d'activation E est égale à l'incrément thermique E lié à la constante de vitesse, mais il ne semble pas que l'on se soit attaché jusqu'ici à mettre ce résultat en évidence. Les énergies d'activation les plus fréquemment rencontrées en cinétique de réactions réversibles paraissent systématiquement déduites du coefficient thermique de vitesse sans que l'expression même de celle-ci ait été le plus souvent précisée ; une telle vue reste superficielle et n'a pu que faire naître des confusions génératrices d'erreurs (109).

Ce problème se trouve implicitement posé par GARNER (110), par exemple, lorsque cet auteur indique sans autre explication que les énergies d'activation tirées d'études cinétiques de réactions réversibles, sont égales aux enthalpies de réaction ; à l'appui de cette hypothèse, GARNER cite quelques exemples typiques tirés de dissociations thermiques d'hydrates ou de carbonates - (Tableau X.3.a) - Ce point de vue rejoint les conclusions déjà anciennes de FISCHBECK et SNAIDT (111) : "la dissociation endothermique sous vide de systèmes hétérogènes réversibles s'effectue avec une énergie d'activation égale à l'enthalpie de réaction ; les recombinaisons correspondantes, réalisées sous des écarts constants de pression, se déroulent sans énergie d'activation." Il apparaît utile de discuter la validité de ces affirmations.

L'étude des travaux auxquels il est fait référence, montre que les réactions considérées, effectuées sous vide, sont des réactions d'interface en régime d'attaque uniforme, pour autant qu'elles ne soient pas perturbées par des effets "d'impédance" dus à la faible perméabilité de la couche externe formée .

Tableau X.3.a

	W kcal.mole ⁻¹	H kcal. mole ⁻¹	E kcal.mole ⁻¹	Références
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	16,4	14,9	1,5	(96)(111)(113)(114)
$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	16,6	14,2	2,4	
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	17,5	13	4,5	(98) (115)
CaCO_3	23,0	20,0	3	(53)

Les vitesses dépendent alors directement de la tension d'équilibre thermodynamique ; comme nous l'avons montré plus haut (X.1), c'est aboutir à une interprétation erronée que de considérer, dans ces conditions, les pentes des transformées linéaires d'Arrhénius comme proportionnelles aux énergies d'activation : elles permettent de calculer uniquement le coefficient thermique W englobant énergie d'activation E et enthalpie de réaction ΔH :

$$W = E + \Delta H .$$

En utilisant ces notations, on peut reprendre les exemples cités par GARNER et appliquer la relation précédente : dans tous les cas, on met en évidence une énergie d'activation E , différente de W et ΔH , faible peut-être le plus souvent mais systématiquement différente de zéro. Ce raisonnement permet ainsi de faire disparaître incompatibilités et contradictions contenues dans les interprétations des résultats dont il vient d'être fait mention. Si l'énergie d'activation devient effectivement nulle, la constante de vitesse k se réduit à une constante indépendante de la température ; un tel exemple a pu être mis en évidence par ZAVADZKI et coll. (90) dans l'étude des cinétiques de décomposition et de formation du carbonate de cadmium, mais il semble cependant rester exceptionnel.

Pour interpréter l'existence de cette énergie d'activation, plusieurs auteurs (94) (96) (116) ont jugé bon d'envisager l'existence d'un équilibre d'adsorption du gaz sur l'interface réactionnel selon une loi déduite d'une équation de Langmuir (117) ; des travaux plus récents semblent confirmer ce point de vue (118). A partir de cette hypothèse, SPENCER et TOPLEY (94) ont développé un calcul, conduit en considérant la vitesse de réaction comme la résultante globale des deux vitesses antagonistes élémentaires de dissociation d'une part et de formation d'autre part, de constantes de vitesse respectives K_1 et K_2 . Sans envisager les étapes intermédiaires, le calcul aboutit à l'expression de la vitesse dans laquelle les lettres conservent leur signification habituelle :

$$v = \frac{K_1 (P - p_o) S}{1 + \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{p_o}{P}}$$

lorsque le rapport $\frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{p_o}{P}$ devient négligeable devant 1, on aboutit à une forme semblable à l'expression de la loi générale des vitesses de réaction obéissant à une loi de puissance. Une vérification expérimentale paraît avoir été correctement obtenue par GARNER et coll. (96) sur des cinétiques de dissociation d'hydrates ; d'autre part, on peut signaler que, dans une étude d'adsorption du gaz carbonique sur l'oxyde de zinc, ZAWADSKI et coll. (92) (93) obtiennent une enthalpie d'adsorption de 17 kcal.mole⁻¹, qui est apparamment du même ordre de grandeur que l'énergie d'activation de la réaction de décomposition du carbonate de zinc, soit 16-21 kcal. mole⁻¹. Toutefois, cette loi de vitesse, d'ordre un par rapport à la pression, conduit à admettre un équilibre d'adsorption des molécules gazeuses sur l'interface réactionnel ; si l'on peut envisager ce processus dans le cas du gaz carbonique ou de la vapeur d'eau, il semble plus difficile de l'appliquer au cas de molécules gazeuses de brome mais une adsorption de ce dernier sous forme atomique qui paraît la plus probable, devrait se traduire par une loi de pression en puissance 1/2 (cas des cinétiques d'oxydation par exemple).

Ces quelques remarques ne font que développer une hypothèse sur la nature de la réaction interfaciale dont les différents processus ne sont pas connus en détail : l'adsorption ne traduit très probablement qu'une partie du phénomène d'interface (120) dont la représentation, pour être complète, doit faire appel à d'autres étapes, d'approche très difficile (modification des réseaux cristallins, dissolution pré réactionnelle du brome dans un réseau, ...).

TROISIEME PARTIE

ETUDE
DU REGIME DE DIFFUSION

CHAPITRE XI

LOI DE REACTION EN FONCTION DU TEMPS EN REGIME DE DIFFUSION

XI - 1 - Influence de la couche formée en réaction de décomposition

Notre étude sera limitée au cas correspondant aux conditions expérimentales imposées par la thermogravimétrie, où le lit poreux inconsolidé est constitué par une poudre placée sans tassement dans une nacelle cylindrique : les résultats, déduits de la résolution de l'équation de pression dans un lit de symétrie plane, sont applicables [III.2]. Comme nous l'avons montré alors, le calcul n'est applicable et ne peut être développé que dans le cas particulier où le produit $k s_a = k s_o = k \sigma p$ demeure constant ; cette hypothèse se traduit expérimentalement par deux conditions :

- les grains possèdent une symétrie plane, réelle ou assimilée ;
- la couche de produit formé sur chaque grain pendant la réaction n'intervient pas sur son déroulement.

En régime de diffusion, la réaction semble s'effectuer suivant un front qui progresse vers le fond de la nacelle ; à partir de l'interface supérieure du lit C_1 , on suppose qu'il se forme une couche entièrement constituée par la phase solide finale : cette couche, dont l'épaisseur X croît à mesure que la réaction évolue, va jouer un rôle dans la diffusion du gaz vers C_1 . Sur la section X limitant la tranche d'épaisseur $E - X$ non encore complètement décomposée, la pression du gaz formé, initialement égale à p_o , augmente du fait de l'écoulement du gaz à travers les pores de la couche formée et par suite prend une valeur p'_o inférieure à p_o (fig. XI.1.I.).

Si le régime de diffusion est nettement établi dans la couche restante d'épaisseur $(E - X)$, ce qui impose la condition

$$k > 4 \frac{B}{(E - X)^2 s_0}$$

la solution du problème général dans cette tranche est toujours

$$[XI.1.1] \quad \frac{P - p}{P - p_0} = \frac{\operatorname{ch} \lambda x}{\operatorname{ch} \lambda (E - X)}$$

$$[XI.1.2] \quad v = \frac{A B (P - p_0) \lambda (E - X) \operatorname{th} \lambda (E - X)}{E - X}$$

Si l'on veut que le régime de diffusion subsiste encore dans une couche épaisseur $E - X$, il importe de se placer à un palier de température tel que la constante de vitesse demeure supérieure à $\frac{4 B}{s_0 (E - X)^2}$: pour atteindre une épaisseur de couche active $E - X = 0,2 E$, il faut donc avoir

$$k > 25 \frac{4 B}{s_0 E^2}$$

La constante de vitesse doit avoir une valeur 25 fois supérieure à la valeur $\frac{4 B}{s_0 E^2}$ qu'il lui suffirait d'avoir pour que s'instaure un régime de diffusion à l'instant initial : pour maintenir un régime de diffusion en couche mince, la constante de vitesse doit prendre une valeur beaucoup plus élevée que celle nécessaire pour établir le même régime en couche épaisse. Toutefois, il arrive toujours un moment où l'inégalité

$\lambda (E - X) > 2$ n'est plus vérifiée : la réaction ne peut évoluer jusqu'au bout en régime de diffusion et finit par prendre le régime intermédiaire puis le régime d'attaque uniforme, dans une tranche d'épaisseur $(E - X)$ d'autant plus faible d'ailleurs que k (donc λ) a une valeur plus grande. On ne peut donc envisager l'existence d'un régime de diffusion, caractérisé par $\lambda (E - X) > 2$, qu'entre les limites:

$$0 < X < E - \frac{2}{\lambda}$$

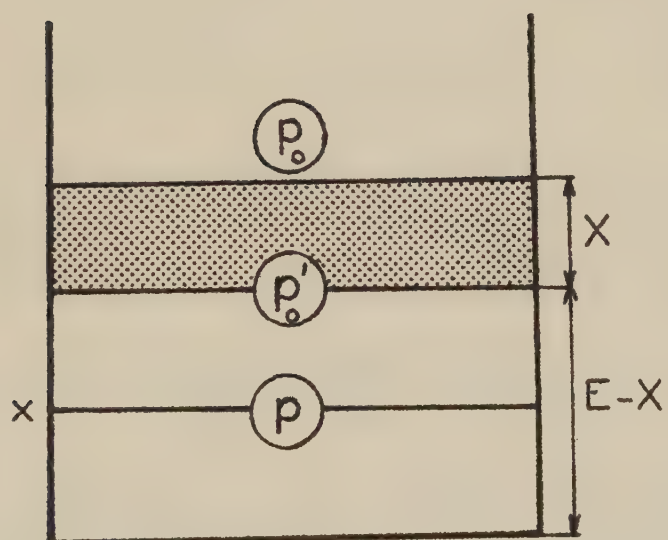


Fig. XI . 1 . I

Influence de la couche formée
(Cas d'un lit de symétrie plane)

Dans ces conditions, nous pouvons prévoir qu'un front de décomposition va se déplacer vers le fond de la nacelle et la réaction se poursuit en laissant une couche de produit de décomposition d'épaisseur croissante X . Lorsque le régime est établi, la masse de gaz v qui sort par unité de temps de l'interface extérieur C_1 est égale à celle qui traverse l'interface X et qui a été produite par la réaction dans la couche réactive d'épaisseur $E - X$: le gaz traverse la couche formée où il ne prend plus naissance et où il ne s'accumule pas (écoulement quasi-stationnaire). Si la loi de DARCY [II.2.1] s'applique à la couche formée d'épaisseur X , de section droite A et de perméabilité B^* , il est possible de relier les pressions p'_0 et p_0 :

$$[XI.1.3] \quad v = AB^* \cdot \frac{p'_0 - p_0}{X}$$

A priori, B^* est différent de la perméabilité B du lit initial puisque la décomposition doit normalement entraîner une modification des facteurs de texture. En combinant (XI.1.2) et (XI.1.3), on obtient :

$$[XI.1.4] \quad v = \frac{AB (P - p_0) \lambda \operatorname{th} [\lambda (E - X)]}{1 + X \frac{B}{B^*} \lambda \operatorname{th} [\lambda (E - X)]}$$

En considérant, au lieu des vitesses des phénomènes, leurs inverses que l'on pourrait avec VALENSI (2) (12) appeler leur lenteur,

$$[XI.1.5] \quad \frac{1}{v} = \frac{1}{AB (P - p_0) \lambda \operatorname{th} [\lambda (E - X)]} + \frac{X}{AB^* (P - p_0)}$$

La lenteur globale $\frac{1}{v}$ est égale à la somme de la lenteur de la réaction chimique à l'interface X comme si la pression p_0 y était maintenue et de la lenteur d'écoulement à travers la couche de produit formé d'épaisseur X sous un écart de pression $P - p_0$: "la lenteur totale de la réaction est la somme des lenteurs qu'auraient respectivement chacun des deux phénomènes partiels s'ils étaient seuls régulateurs".

D'autre part, on a

$$[XI.1.6] \quad p'_0 = \frac{p_0 B^* + X B P \lambda \operatorname{th} [\lambda (E - X)]}{B^* + X B \lambda \operatorname{th} [\lambda (E - X)]}$$

Dans le cas limite du régime de diffusion, tant qu'il subsiste, on peut faire l'approximation $\operatorname{th} [\lambda (E - X)] \sim 1$, ce qui fournit des expressions plus simples de la vitesse de décomposition v et de la pression p'_0 du gaz dans le lit au voisinage du front de décomposition :

$$[XI.1.7] \quad v = \frac{A (P - p_0) \sqrt{k G P B}}{1 + X \frac{B}{B^*} \sqrt{\frac{k G P}{B}}}$$

$$[XI.1.8] \quad p'_0 = \frac{p_0 + X P \frac{B}{B^*} \sqrt{\frac{k G P}{B}}}{1 + X \frac{B}{B^*} \sqrt{\frac{k G P}{B}}}$$

La dérivée de cette dernière relation est constamment positive : p'_0 croît constamment selon une courbe hyperbolique d'asymptote $p'_0 = P$. La variation de la vitesse au cours de la réaction dépend de la valeur du rapport $\frac{B}{B^*}$: v décroît d'autant plus vite que B est plus grand que B^* , cas réalisé lorsque le produit formé se montre moins perméable que le produit initial ; inversement, v décroît d'autant moins vite que B est plus petit que B^* : la phase formée se montre plus perméable alors que l'échantillon initial.

Deux cas particuliers sont à signaler :

a) Dans le premier cas, nous pouvons avoir $p'_0 \gg p_0$ d'où

$$v = \frac{A B^*}{X} (p'_0 - p_0) \approx \frac{A B^*}{X} p'_0$$

en négligeant p_0 devant p'_0 ; comme P est toujours supérieur à p'_0 , on peut négliger p_0 devant P soit :

$$p'_0 = \frac{X P \frac{B}{B^*} \sqrt{\frac{k \sigma P}{B}}}{1 + X \frac{B}{B^*} \sqrt{\frac{k \sigma P}{B}}}$$

$$v = \frac{A B P \sqrt{\frac{k \sigma P}{B}}}{1 + X \frac{B}{B^*} \sqrt{\frac{k \sigma P}{B}}}$$

Une telle approximation est d'autant plus valable que la pente de la tangente à l'origine de la courbe $p'_0 = f(X)$, $\left(\frac{d p'_0}{d X}\right)_0 = P \cdot \frac{B}{B^*} \sqrt{\frac{k \sigma P}{B}}$

est plus grande et que p'_0 devient plus rapidement du même ordre de grandeur que P . Expérimentalement, ce cas est réalisé dans des décompositions réalisées sous vide où le rapport $\frac{P}{p_0}$ est supérieur à 10^3 .

b) A l'opposé, que se passe-t-il si p'_0 demeure peu différent de p_0 ? La relation [XI.1.8] peut s'écrire

$$p'_0 - p_0 = (P - p_0) \left[1 - \frac{1}{1 + X \frac{B}{B^*} \sqrt{\frac{k \sigma P}{B}}} \right]$$

Pour que p'_0 soit constamment peu différent mais supérieur à p_0 , P doit être peu différent de p_0 , mais plus grand, condition nécessaire à l'évolution de la réaction dans le sens de la décomposition ; p_0 garde une valeur voisine de P , mais légèrement inférieure ; le système est alors au voisinage de l'équilibre, en légère rupture vers la décomposition ; pour une partie notable de la décomposition, la vitesse est très faible et conserve la valeur qu'elle a pour $X = 0$:

$$v = A B \sqrt{\frac{k \sigma P}{B}} (P - p_0)$$

XI. 2 . Expression de la loi de décomposition en régime de diffusion Vérification expérimentale.

La valeur initiale $v_0 = A B (P - p_0) \sqrt{\frac{k \sigma P}{B}}$ peut être déterminée par extrapolation et va se révéler un paramètre commode dans l'expression de la loi de réaction. Comme on a

$$v = \frac{dm}{dt} = \frac{dM}{dt} = A \rho \frac{dX}{dt} = M_0 \frac{dx}{dt}$$

où M_0 représente la masse de produit placé initialement dans la nacelle (ici Cu Br_2), en passant dans un système de coordonnées réduites, avec $X = E.x$, et en posant

$$a = \frac{v}{m_0} = \frac{M_0}{m_0} \cdot \frac{dx}{dt}$$

L'expression de la vitesse prend la forme

$$[XI.2.1] \quad a = \frac{a_0}{1 + F x}$$

avec

$$a_0 = \frac{A B}{m_0} (P - p_0) \sqrt{\frac{k \sigma P}{B}} \quad F = E \frac{B}{B^*} \sqrt{\frac{k \sigma P}{B}}$$

en utilisant les notations précisées antérieurement. Cette expression s'intègre aisément

$$[XI.2.2] \quad a_0 (t - \tau) = x + \frac{F}{2} x^2$$

dans laquelle τ représente un éventuel temps d'induction que, nous supposons nul par la suite ; lorsque l'écoulement gazeux est limité par la perméabilité du lit, on aboutit à une loi parabolique : cette forme de loi est à rapprocher de formes semblables où, bien que les phénomènes ne soient pas de même nature, la vitesse de réaction est partiellement limitée par effets de diffusion, réactions d'oxydation par exemple.

Remarque : il convient de signaler deux formes limites que l'expression [XI.2.2] est susceptible de présenter.

a) - Si la constante de vitesse k de la réaction chimique est très grande, si la couche formée est beaucoup moins perméable que le lit initial, la loi de décomposition prend la forme :

$$[XI.2.3] \quad \frac{F}{2a_0} x^2 = t \qquad \frac{a_0}{F} = \frac{\Delta B^*(P - p_0)}{m_0 E}$$

La diffusion du gaz dégagé à travers les pores de la phase formée devient le seul phénomène régulateur : la réaction obéit alors à une loi parabolique simple. Cette forme se retrouve d'ailleurs par intégration de XI.1.3, après avoir fait l'approximation $p'_0 \approx P$, qui est alors aisément justifiée.

b) - Si le lit initial est au contraire beaucoup moins perméable que la couche issue de la réaction, on retrouve le cas examiné précédemment où p'_0 demeure peu différent de p_0 : F prend une valeur négligeable soit

$$[XI.2.4] \quad x = a_0 t$$

la réaction évolue avec une vitesse sensiblement constante au moins dans un certain domaine .

Pour se placer dans des conditions expérimentales aussi proches que possible des hypothèses posées, nous avons étudié la décomposition d'écailles de bromure cuivrique qui, en régime d'attaque uniforme, se décomposent en obéissant à une loi de puissance nulle : elles peuvent être assimilées à des grains très plats, de telle sorte que la surface spécifique de la phase active demeure sensiblement constante en cours de réaction. La loi de réaction [XI.2.2] peut être écrite sous la forme:

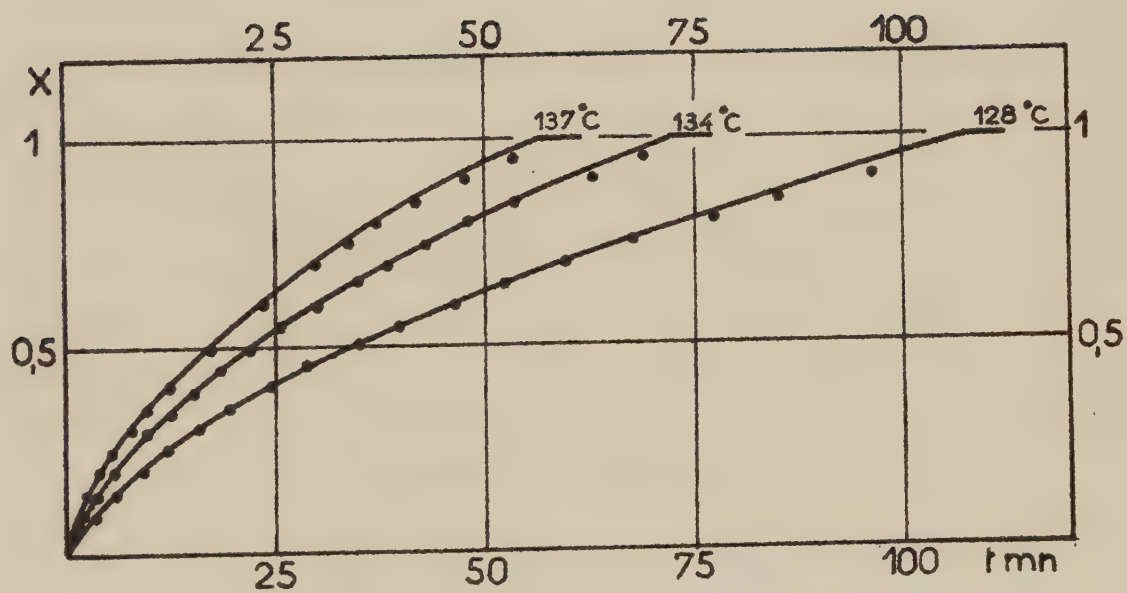


Fig. XI . 2 . I

Décomposition d'un lit inconsolidé de grains plans

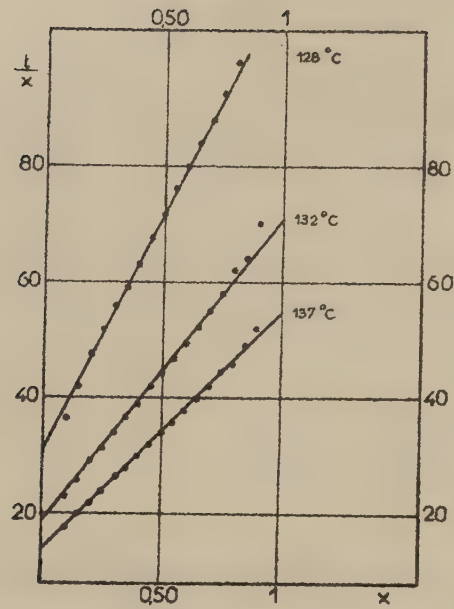


Fig. XI . 2 . II

Transformée linéaire de l'avancement

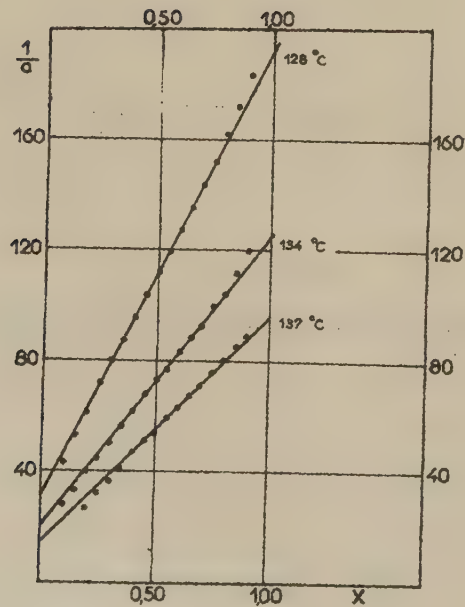


Fig. XI . 2 . III

Transformée linéaire de la vitesse

$$[XI.2.5] \quad \frac{t}{x} = \frac{1}{a_0} + \frac{F}{2a_0} x$$

et est alors susceptible d'une représentation linéaire en portant x en abscisse et $\frac{t}{x}$ en ordonnée ; de même la loi de vitesse, dont la figure XI.2.III donne un exemple, possède une transformée linéaire en portant $\frac{1}{a}$ en fonction de x , qui traduit la variation de la lenteur du phénomène avec l'épaisseur de la couche formée :

$$[XI.2.6] \quad \frac{1}{a} = \frac{1}{a_0} + \frac{F}{a_0} x$$

A partir des courbes expérimentales (fig. XI.2.I), on peut construire les transformées précédentes : pour la plus grande partie de la réaction, c'est-à-dire dans un intervalle défini sensiblement par $0,05 < x < 0,80$, les courbes représentatives obtenues sur les figures XI.2.II et XI.2.III sont effectivement des droites à partir desquelles l'ordonnée à l'origine fournit la valeur de la vitesse initiale a_0 et la pente permet de calculer le facteur F . Les deux valeurs a_0 et F caractérisent une réaction réalisée dans des conditions expérimentales connues et bien précisées ; elles seront appelées, dans la suite, "paramètres cinétiques" de la réaction.

Cette vérification expérimentale établit qu'en régime de diffusion, la décomposition thermique d'un solide pulvérulent constitué de grains plats suit effectivement une loi parabolique conforme aux prévisions théoriques.

Si l'on remplace les grains plats par des grains sphériques qui sont obtenus par broyage et tapisage et qui se décomposent selon une loi de puissance $2/3$ en régime d'attaque uniforme, les hypothèses, qui ont permis l'établissement de la loi de réaction [XI.2.2], ne sont plus toutes respectées : on ne connaît plus la variation de la surface de la phase active pendant le déroulement de la réaction. La décomposition de ces lits,

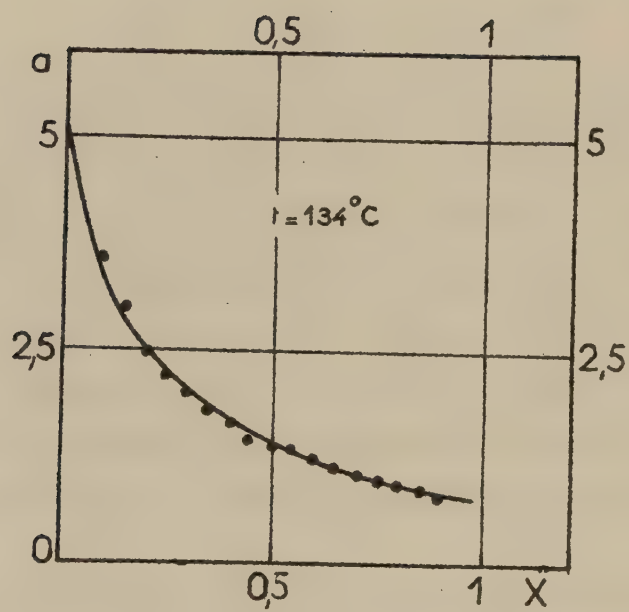


Fig. XI . 2 . III

Variation de la vitesse avec l'avancement de la réaction (grains plats)

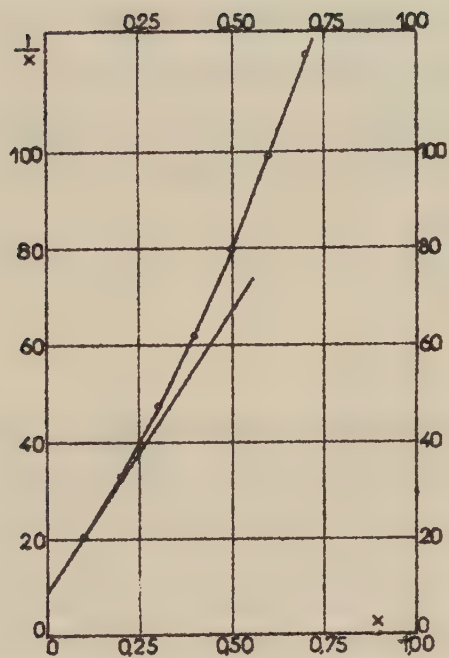


Fig. XI . 2 . IV

Décomposition de grains sphéroïdaux en régime de diffusion

Détermination de a_0 et $(F)_0$

constitués de grains sphéroïdaux, fournit des courbes expérimentales qui ne sont plus susceptibles d'une représentation linéaire à l'aide des relations [XI.2.5.] et [XI.2.6.], mais sont transformées en des courbes qui s'écartent plus ou moins de leur tangente à l'instant initial selon les conditions expérimentales; cette tangente, toutefois, permet d'atteindre le domaine dans lequel, aux premiers instants de la réaction, la couche très mince de produits formés sur chaque grains présente une symétrie assimilable à une symétrie plane. L'extrapolation de ces couches jusqu'à l'instant initial permet de déterminer la vitesse initiale de la réaction et la pente à la tangente en ce point fournit l'autre paramètre (F_0) (fig. XI.2.N) : les résultats de la symétrie plane leur sont alors applicables.

XI.3 - Etude des lois de formation en régime de diffusion

En maintenant dans l'enceinte une pression de brome p_0 supérieure à la pression d'équilibre P_1 , la réaction réversible considérée fournit le moyen d'aborder l'étude des lois de formation en régime de diffusion. Nous nous sommes limités au cas de la bromuration du bromure cuivreux issu de la décomposition thermique de CuBr_2 : comme l'a montré l'étude de la formation en régime d'attaque uniforme, les grains de l'échantillon décomposé conservent la symétrie des grains dont ils proviennent et la couche de CuBr_2 formée sur chacun de ces grains est alors très perméable et n'exerce aucune influence sur le déroulement de la réaction, ce qui n'est plus le cas en partant d'un échantillon de CuBr précipité.

Dans une première étude, le bromure cuivreux est issu de la décomposition thermique de bromure cuivrique en plaquettes; l'échantillon, placé dans une nacelle, à l'intérieur même de la balance, ne subit aucune manipulation et il évolue vers la formation de CuBr_2 sous l'action d'une pression de brome légèrement supérieure à la pression d'équilibre P .

Les courbes expérimentales de variation de masse en fonction du temps sont susceptibles d'une représentation linéaire en leur appliquant la transformée [XI.2.5] précédemment utilisée pour les courbes de décomposition : le domaine de validité de la loi linéaire est sensiblement compris entre $0,15 < x < 0,75$. Il apparaît ainsi possible d'appliquer aux réactions de formation les résultats obtenus en décomposition : en raison des conditions qui ont été imposées (grains de symétrie plane, couche superficielle très perméable), les hypothèses qui ont permis de traiter le problème de la décomposition restent valables pour l'étude de la formation; que le gaz entre ou sorte du milieu poreux, la théorie demeure applicable puisqu'aucun autre processus régulateur (germination par exemple), n'est prépondérant dans les conditions expérimentales utilisées et que la vitesse de réaction demeure proportionnelle à la pression gazeuse p_0 .

Si l'on remplace les grains plats par des grains sphéroïdaux, les résultats qui viennent d'être établis ne se retrouvent plus exactement vérifiés, si ce n'est au voisinage de l'instant initial; en opérant comme précédemment en formation, on peut toutefois déterminer a_0 et $(F)_0$ à l'instant initial par extrapolation.

Remarque : A partir du rapport des paramètres cinétiques a_0 et F caractérisant une réaction de décomposition

$$\frac{a_0}{F} = \frac{B^*}{m_0 E} \frac{A (P - p_0)}{1}$$

dans lequel toutes les autres grandeurs sont connues ou aisément mesurables, on peut calculer la valeur de la perméabilité B^* de la couche formée, mais les résultats cinétiques n'offrent pas le moyen d'atteindre la valeur de perméabilité du lit initial ni celle du rapport $\frac{B^*}{B}$.

Ce coefficient B peut certes se mesurer expérimentalement, comme nous le montrerons au chapitre XIV; toutefois, les conditions expérimentales sont très différentes et il ne faut guère s'attendre à obtenir des résultats fournissant mieux qu'un ordre de grandeur. Dans la mesure où l'on peut admettre que les deux phases en présence conservent chacune une même texture propre en décomposition et en formation, les paramètres cinétiques a_0' et F_0' en formation, peuvent fournir la valeur de la perméabilité B caractérisant le lit initial de CuBr_2 , qui est trouvée peu différente de B_0^* .

CHAPITRE XII

INFLUENCE DE LA PRESSION

TENSION DE DISSOCIATION DU BROMURE CUIVRIQUE

XII. I - INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA VITESSE DE REACTION.

Tout comme en régime d'attaque uniforme, la vitesse de réaction en régime de diffusion est liée à la pression p_0 régnant au voisinage de l'échantillon; l'expression de la loi de vitesse a été établie en admettant l'existence d'une relation linéaire entre la vitesse de décomposition et l'écart de pression $P - p_0$; il importe de vérifier dans quelle mesure se justifie cette hypothèse.

Des échantillons de masses identiques sont placés dans une même nacelle cylindrique; ils proviennent tous de la même souche. On réalise, à une même température, une série de décompositions sous différentes pressions de brome. Pour éviter, en cours de réaction, une variation notable de la pression de brome, on augmente le volume gazeux et on limite la décomposition au domaine compris entre les taux d'avancement 0,20 (établissement du front réactionnel) et 0,5 environ - figure XII.1.I.A - l'étude est menée d'une façon semblable à celle qui a été faite en régime d'attaque uniforme au chapitre VII.

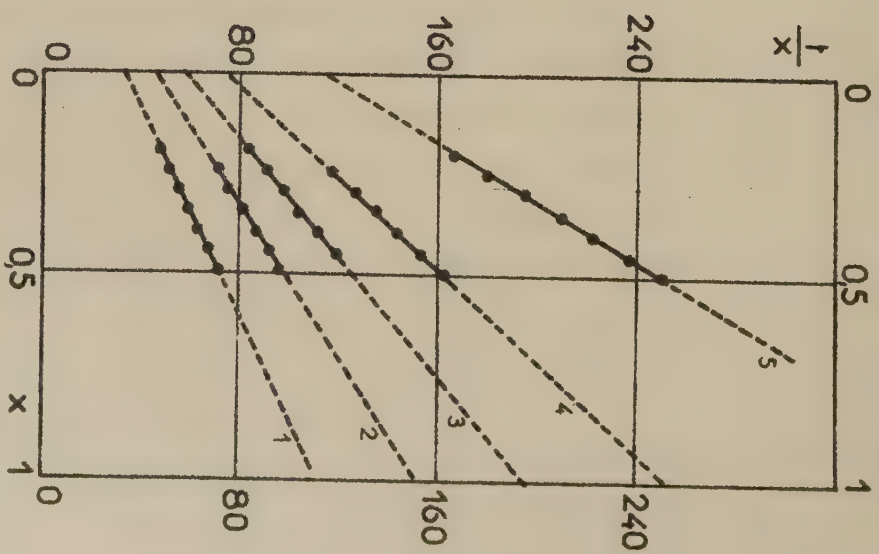
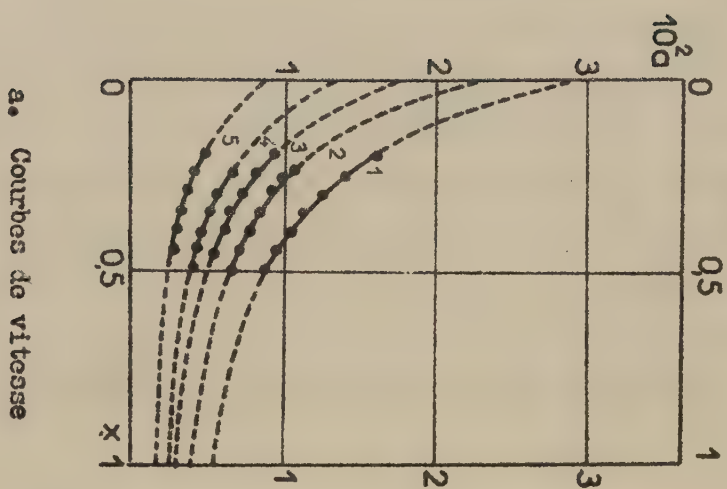


FIG. XII . 1 . I

Variation de la vitesse de décomposition avec la pression de brome
(en mm de mercure) ($t = 128^{\circ}C$)

(1) $p_0 = 0$

(2) $p_0 = 0, 20 \text{ mm}$

(3) $p_0 = 0, 40$

(4) $p_0 = 0, 50$

(5) $p_0 = 0, 65$

TABLEAU XII.I.a

=====

Variation de la vitesse initiale équivalente $10^2 a_0$
avec la pression de brome p_0 et la température.

$\begin{matrix} \nearrow \\ t^{\circ}\text{C} \end{matrix}$ $\begin{matrix} \uparrow \\ p_0^{\circ}\text{mmHg} \end{matrix}$	10^{-3}	0,20	0,40	0,50	0,65	0,70	1,10
128°	3,15	2,30	1,80	1,40	0,90		
134°	5,25	4,50	3,80	3,20	2,65		0,50
137°	7,10	6,05	5,35	4,75		4,05	1,80

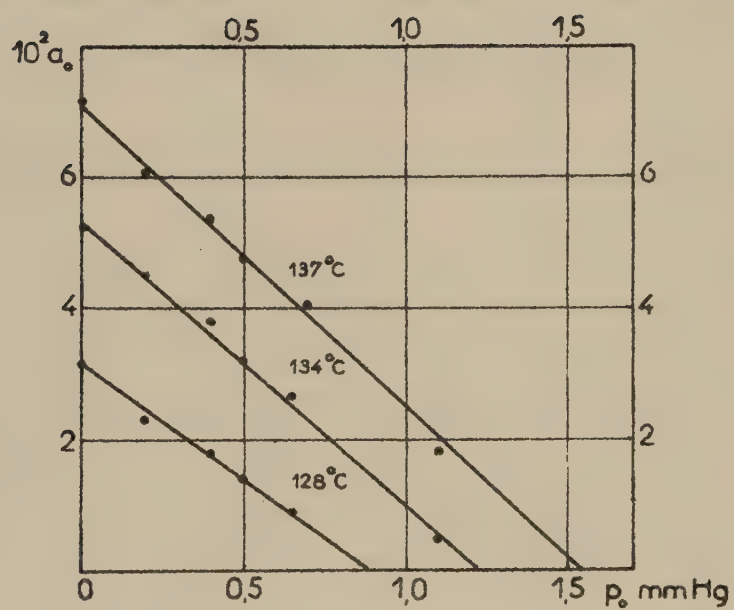


Fig. XII . 1 . II

Variation de la vitesse initiale de décomposition a_0 en fonction de la pression p_0

Examinons d'abord le cas de la vitesse initiale de la décomposition, qui apparaît comme un facteur caractéristique de la décomposition:

$$v_0 = A \sqrt{k \nabla p} B (P - p_0)$$

$$a_0 = \frac{A}{m_0} \sqrt{k \nabla p} B (P - p_0)$$

A l'aide de la transformée linéaire [XI.2.5] de l'équation de réaction [XI.2.2] on détermine par extrapolation la valeur de a_0 . Pour une température de 128° C, et pour diverses pressions de brome inférieures à la pression d'équilibre P, nous avons reporté les variations de la vitesse avec l'avancement de la réaction sur la figure XII.1.I.a et les transformées linéaires correspondantes sur la figure XII.1.I.b; les points représentent les valeurs expérimentales, les courbes sont construites à partir des valeurs calculées; la partie en trait plein représente le domaine effectivement exploré. Quelques valeurs de a_0 sont rassemblées dans le tableau XII.1.a. Ces valeurs permettent de tracer les courbes $a_0 = f(p_0)$ et comme le montre la figure XII.II, les points expérimentaux obtenus à une même température se placent correctement sur une droite. Ces droites coupent l'axe des abscisses en des points représentant vraisemblablement la pression d'équilibre P à la température considérée. Ainsi se trouve justifiée l'hypothèse de l'existence d'une relation linéaire entre la vitesse et l'écart de pression $P - p_0$, dans un domaine très proche de la pression d'équilibre.

Il peut toutefois paraître arbitraire d'utiliser des valeurs extrapolées de la vitesse a_0 pour réaliser cette vérification qui peut tout aussi bien s'effectuer de la même façon sur les valeurs expérimentales a_i correspondant à des valeurs données x_i du degré d'avancement.

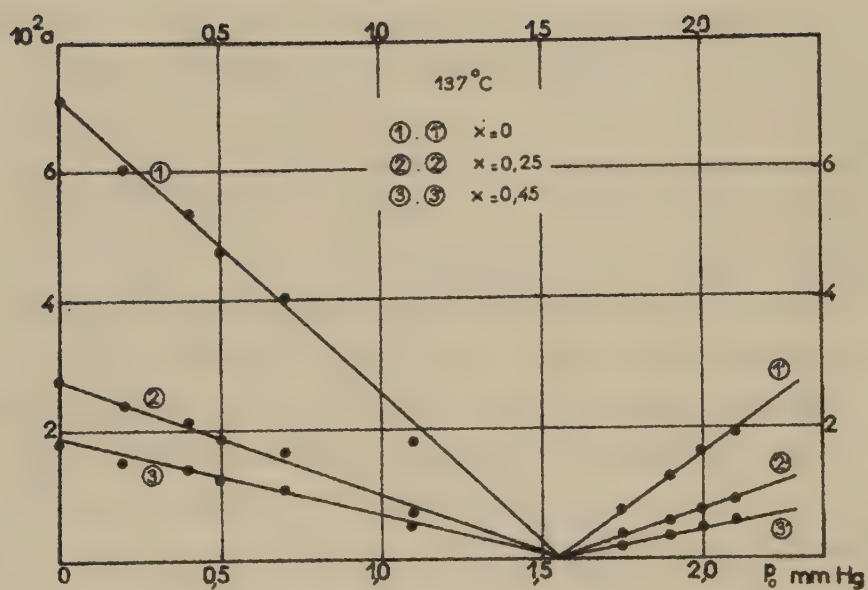


Fig. XII . 1 . III

Variation de la vitesse de réaction en fonction
de la pression à différents taux d'avancement

La relation linéaire est conservée, seule se trouve modifiée la pente de la droite représentative:

$$a_i = \frac{A \sqrt{kT p B}}{m_0 (1 + X_i \frac{B}{B^*} \sqrt{\frac{kT p}{B}})} (P - p_0)$$

De telles valeurs expérimentales, pour la température de 137° C, ont leur représentation graphique sur la figure XII.1.III.; les points obtenus s'alignent pour chaque taux de décomposition choisi et, aux erreurs d'expérience près, on constate que le faisceau de droites converge vers un même point représentant la valeur de la pression pour laquelle la vitesse s'annule. Il convient de s'assurer que cette valeur représente la pression d'équilibre à cette température.

Au voisinage de la pression d'équilibre, il pourrait en effet exister une zone de métastabilité, correspondant à un certain domaine de vitesse nulle. Pour s'assurer de l'inexistence d'un tel domaine, il importe d'approcher l'équilibre non seulement par décomposition comme nous venons de l'étudier, mais aussi par formation; dans chacun des deux cas, si les valeurs trouvées de la pression à laquelle la vitesse s'annule, coïncident, à une même température, on peut en déduire qu'elles sont effectivement égales à la pression d'équilibre thermodynamique.

Parallèlement à l'étude de l'influence de la pression sur la cinétique de décomposition thermique de Cu Br_2 , nous avons réalisé une étude semblable de l'influence de la pression sur la cinétique de formation de ce corps.

En effectuant la recombinaison d'un échantillon qui vient d'être décomposé, sous l'action d'une pression de gaz supérieure à la pression d'équilibre, les résultats expérimentaux s'interprètent facilement [XI.3] .

Comme l'appareillage utilisé ne permet pas de mesurer une pression de brome supérieure à 2,5 mm, nous avons dû nous limiter au cas d'une pression relativement peu différente de la pression d'équilibre. On constate que les courbes qui représentent, à la même température, les variations de la vitesse de formation en fonction de la pression p_0 au voisinage du lit, pour différents degrés d'avancement, forment un faisceau de droites convergeant vers la même valeur p_0 ; cette valeur est pratiquement identique à celle que l'on obtient par décomposition; la figure XII.1.III. illustre un exemple obtenu à 137° C.

Ce résultat rejoint celui que nous avons observé en régime d'attaque uniforme et permet de conclure que l'on atteint effectivement la tension réelle d'équilibre thermodynamique du corps étudié: dans les conditions de température utilisées, le système n'offre pratiquement pas de domaine de métastabilité.

Par méthode cinétique, nous avons pu ainsi déterminer quelques valeurs de la pression d'équilibre P en régime d'attaque uniforme - tableau XII.I.b - ces résultats, comparés à ceux obtenus en régime d'attaque uniforme [VII.b] , vont maintenant être discutés.

XII.2 - TENSION DE DISSOCIATION DU BROMURE CUIVRIQUE.

Par méthode cinétique, où l'on approche l'équilibre en décomposition et en formation sous différentes pressions gazeuses, on peut effectivement atteindre la tension réelle d'équilibre de dissociation du bromure cuivrique, puisqu'il n'existe pratiquement pas de domaine de métastabilité dans l'intervalle de température envisagé. Cette méthode cinétique de détermination est utilisable dans tout le domaine de température, pourvu que l'on reste suffisamment au voisinage de l'équilibre pour que les vitesses de réaction demeurent sensiblement proportionnelles aux pressions gazeuses p_0 ; en particulier, elle permet de déterminer de faibles pressions d'équilibre, pour lesquelles les méthodes habituelles ne se montrent plus assez sensibles en général.

Les tensions de dissociation de l'équilibre binaire univariant



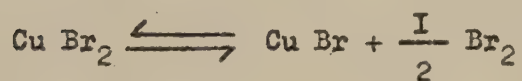
ont été données par plusieurs auteurs qui utilisent tous une méthode statique : la pression est mesurée lorsque l'équilibre est atteint. Nos valeurs, obtenues par méthode statique (122), s'écartent nettement des résultats déjà anciens de JACKSON (123) ; elles sont un peu différentes mais de même ordre de grandeur que celles proposées plus récemment par SHCHOUKAREV et ORANSKAYA (124) et par BARRET et GUENEBAUT - THEVENOT (125).

Par méthode cinétique, quelques valeurs des pressions d'équilibre thermodynamique ont été déduites de la variation de la vitesse de réaction, en décomposition et en formation, avec la pression gazeuse de brome.

TABLEAU XII.I.b

=====

Détermination cinétique, en régime de diffusion
de la pression d'équilibre thermodynamique.



t ° C	P mm de mercure
118°	0,45 ± 0,05
122°	0,65 -
128°	0,90 -
131°	1,04 -
134°	1,22 -
137°	1,55 -

Tension de dissociation du bromure cuivrique

○ Déterminations cinétiques en régime d'attaque uniforme

● Déterminations cinétiques en régime de diffusion

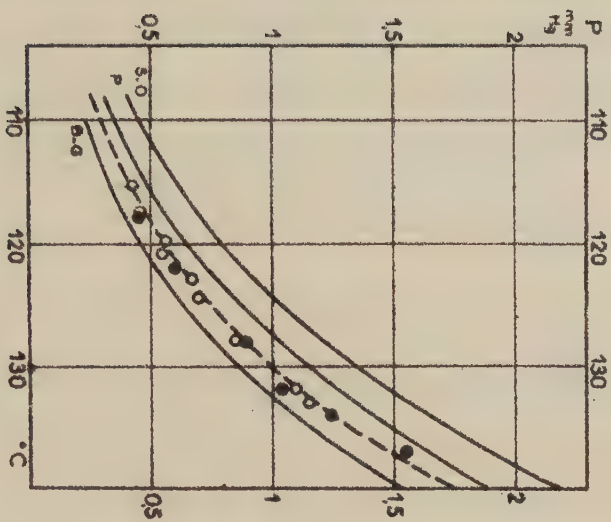


Fig. XII . 2 . I

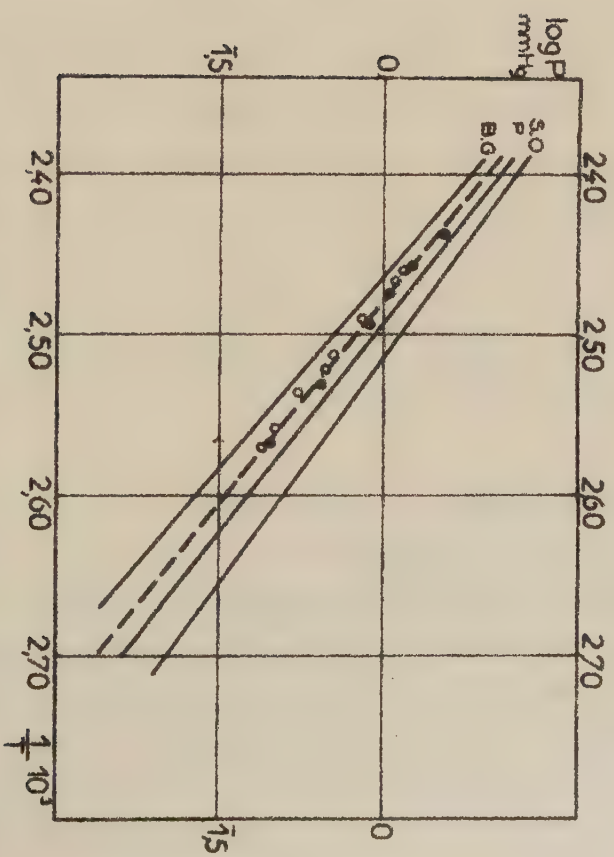


Fig. XII . 2 . II

Ces déterminations, réalisées tant en régime d'attaque uniforme [VII.I] qu'en régime de diffusion [XII.I], se recoupent et les points expérimentaux, correctement reproductibles, définissent une courbe d'équation (fig. XII.2.I et II).

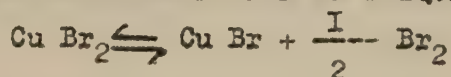
$$\text{[XII.2.I]} \quad \text{Log } P \text{ (Atm)} = 6,91 - \frac{3.950}{T}$$

La pente de la transformée linéaire permet le calcul de l'enthalpie de la réaction équilibrée étudiée : $\Delta H^\circ = 9,00 \pm 0,75 \text{ kcal-mole}^{-1}$. Ce résultat, qui a été retenu dans la suite des calculs, est en bon accord avec les valeurs données, en méthode statique, par les différents auteurs et doit être rapproché des données thermochimiques de FISCHER (126), qui propose $\Delta H^\circ = (8,5 \pm 2,5) \text{ kcal-mole}^{-1}$.

TABLEAU XII.2.a

=====

TENSIONS DE DISSOCIATION DE L'EQUILIBRE



	Log P (atm) =	Domaine étudié.	Enthalpie de réaction $\Delta H \text{ kcal.mole}^{-1}$
JACKSON (123)	$-\frac{4.700}{T} + 8,33$		10,85
MECHOUKAREV et RANSKAYA (124)	$-\frac{3.598,3}{T} + 6,172$	130 - 315°	8,25
BARRET et GUENEBAUT- THEVENOT (125)	$-\frac{4.220}{T} + 7,52$	150 - 250°	9,65
BARRET (122)	$-\frac{3.846}{T} + 6,71$	145 - 290°	8,75
Méthode cinétique	$-\frac{3.950}{T} + 6,91$	115 - 150°	9,00

CHAPITRE XIII

DETERMINATION ET INTERPRETATION DU COEFFICIENT DE PERMEABILITE D'UN LIT POREUX

XIII - 1. Calcul du coefficient de perméabilité du lit étudié :

Dans l'établissement des lois de réaction en régime de diffusion - Chapitre XI -, l'introduction d'une expression, du type [II.2.2] dérivée de la loi de DARCY, permet de tenir compte de l'influence de la couche formée pendant la réaction ; cette expression n'est valable en toute rigueur que dans la mesure où le coefficient de perméabilité est effectivement indépendant de la pression, ce qui revient à admettre implicitement que l'écoulement gazeux, à travers les deux phases constituant le lit poreux, s'effectue, dans les pores, en régime de KNUDSEN selon un processus diffusionnel simple.

Comme nous l'avons indiqué plus haut [XI.3], les résultats cinétiques n'offrent pas le moyen de calculer la perméabilité initiale B d'un lit en décomposition et ne permettent de calculer que la perméabilité de la phase formée B^* ; toutefois, l'étude des cinétiques de décomposition et des cinétiques de formation sur un lit qui vient d'être décomposé, laisse prévoir que B et B^* , de même ordre de grandeur, doivent avoir des valeurs voisines : les résultats qui vont être tirés de l'étude de B^* , sont alors immédiatement applicables à B .

Pour étudier la perméabilité d'un lit poreux inconsolidé constitué de grains sphéroïdaux, ce qui correspond au cas le plus généralement observé, les paramètres cinétiques a_0 et $(F)_0$ sont déterminés par extrapolation sur les transformées des courbes expérimentales. En se rapportant à l'expression

$$(XIII. 1.1) \quad B^* = \frac{a_0}{(F)_0} \cdot \frac{1}{P - P_0} \cdot \frac{m_0 E}{A} = \frac{v_0}{(F)_0} \cdot \frac{1}{P - P_0} \cdot \frac{E}{A}$$

où toutes les grandeurs sont expérimentalement accessibles, la détermination de B^* se déduit des valeurs expérimentales des paramètres cinétiques et géométriques (E et A); pour simplifier, les décompositions sont réalisées sous vide.

Les résultats reportés sur le tableau (XIII.1.a) sont tirés d'une même série d'expériences. On constate que, si les valeurs de B^* sont toutes d'ordre de grandeur comparable, elles sont très dispersées et ne semblent pas permettre, à première vue, la prévision d'une loi de variation en fonction de la température. Une analyse du phénomène de diffusion, tout en précisant cette loi, va justifier l'hypothèse d'un écoulement gazeux en régime moléculaire.

Tableau XIII.1.a

Détermination de B^* et $\bar{r}$
($A = 0,152 \text{ cm}^2$, $E = 0,215 \text{ cm}$; $M_0 = 0,100\text{g}$)

$t^\circ\text{C}$	$\frac{v}{g}$	$(F)_0$	$10^3 \frac{v_0}{F}$	P baryes	$10^9 B^*$	$\bar{r} \mu$
152 °	0,0422	10,0	4,22	4.300	1,40	1,15
155°5	0,0519	9,5	5,48	5,050	1,54	1,27
159°	0,0594	11,0	5,40	6,000	1,27	1,06
161°5	0,0745	11,0	6,76	6,850	1,40	1,16
166°	0,0980	11,5	8,56	8.400	1,44	1,20
167°5	0,1010	12,0	8,44	9,050	1,31	1,10
171°	0,1340	12,5	10,72	10.800	1,40	1,18
172°5	0,1480	12,5	11,90	11.300	1,49	1,25
176°	0,1970	15	13,10	13.400	1,37	1,16

XIII. 2. - Interprétation du coefficient de perméabilité.

Comme nous l'avons vu au Chapitre I, dans un milieu poreux, il est possible d'assimiler tous les pores réels à un ensemble de capillaires équivalents identiques, dont le volume, égal au volume des pores, est proportionnel à la porosité du milieu et dont la longueur est reliée à l'épaisseur du lit par le facteur de tortuosité.

Pour calculer la porosité du milieu,

$$[I. 1.1] \quad \varepsilon = 1 - \frac{\rho_l}{\rho_g}$$

on doit déterminer la masse spécifique ρ_l du lit et la masse spécifique ρ_g des grains. La détermination de celle-ci [VII.2], conduit à une valeur $\rho_g = 4,65 \pm 0,15$. Quant à la détermination de la masse spécifique ρ_l du lit, elle s'obtient avec une précision correcte, par mesure de la hauteur d'une colonne de poudre, obtenue par remplissage sous conditions données, de tubes à diamètre intérieur calibré avec une masse connue de produit. Dans le cas présentement traité, on est conduit à prendre $\rho_l = 3,10 \pm 0,05$ (Tableau XIII.2.a) ce qui correspond à un lit ayant comme porosité $\varepsilon = 0,34$. Cette valeur, obtenue pour des grains réels plus ou moins sphéroïdaux, doit être rapprochée de la valeur caractérisant l'arrangement uniforme de grains sphériques, $\varepsilon = 0,38$.

Le débit massique μ_i du gaz traversant un pore dépend de sa conductivité massique d_i équivalente alors à un coefficient massique de diffusion, puisque le transport de matière s'effectue en milieu homogène.

$$[XIII. 2.2] \quad \mu_i = d_i \frac{s_i}{l_i} \Delta p$$

en appelant s_i l'aire de section droite et l_i la longueur de ce pore. On peut en déduire le débit massique total pour l'ensemble du lit poreux contenant n_i capillaires identiques

Tableau XIII.2.a

Détermination de la masse spécifique d'un lit
poreux non tassé.

Diamètre du tube (cm)	Masse de l'échan- tillon (g)	Hauteur de l'échan- tillon (cm).	P_c
0,320 $\pm$ 0,004	0,386	1,56	3,08
	0,482	1,90	3,15
	0,505	2,00	3,14
0,400 $\pm$ 0,004	0,300	1,56	3,08
	0,442	1,90	3,15
	0,505	2,00	3,14
0,400 $\pm$ 0,004	0,300	0,78	3,06
	0,442	1,14	3,08
	0,560	1,45	3,07
0,500 $\pm$ 0,004	0,587	0,96	3,11
	0,625	1,05	3,03
	0,650	1,05	3,15

$$n_i \mu = d \frac{n_i s}{1} \Delta p = B \frac{A}{E} \Delta p$$

soit

$$\frac{n_i s l}{A E} = \varepsilon = \frac{B}{d} \left(\frac{1}{E} \right)^2$$

A partir de cette relation, on obtient une expression qui est à rapprocher de [I.2.4] :

$$[\text{XIII.2.3}] \quad d = \frac{B}{\varepsilon} \left(\frac{1}{E} \right)^2$$

elle permet d'exprimer la conductivité massique d'un capillaire équivalent à partir de la perméabilité et de la porosité du lit, ainsi que du facteur de tortuosité, de valeur $\frac{1}{E} = \sqrt{2}$ selon CARMAN [I.2.2]. En admettant que l'écoulement gazeux s'effectue en régime moléculaire, la théorie cinétique des gaz permet de calculer la conductivité massique d'un capillaire équivalent de rayon $\bar{r}$ [I.3.2] :

$$[\text{XIII.2.4}] \quad d = \frac{4}{3} \bar{r} \sqrt{\frac{2 M}{\pi R T}}$$

(M : masse moléculaire du gaz ; T : température absolue du gaz ; R : constante des gaz parfaits), ou, en l'exprimant dans un système homogène d'unité (M K S A),

$$[\text{XIII.2.5}] \quad d = 1,166 \cdot 10^{-2} \cdot \bar{r} \sqrt{\frac{M}{T}}$$

Il est ainsi possible de calculer $\bar{r}$ à partir de B^* -tableau XV. 1. a.) ; malgré une dispersion relativement importante des valeurs calculées, on peut prendre comme valeur moyenne du rayon moyen des pores :

$$\bar{r} = (1,16 \pm 0,10) \mu$$

On peut en déduire le nombre moyen des pores de l'échantillon :

$$n_i = \frac{A \varepsilon}{\bar{r}^2 \sqrt{2}}$$

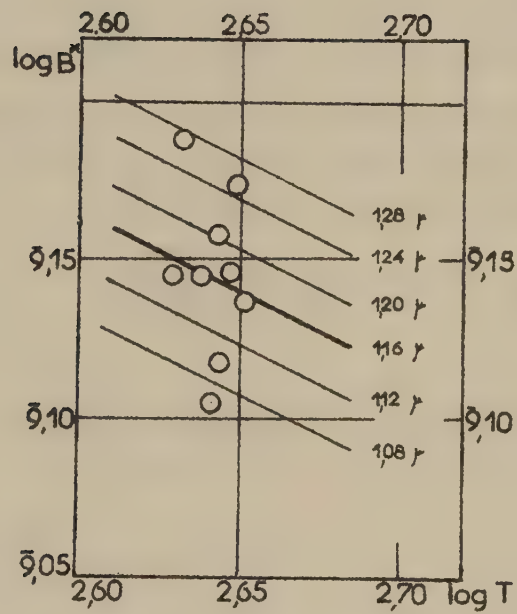


Fig. XII . 3 . I

Etude du coefficient de perméabilité B^*

soit, pour l'exemple considéré ici, $n_1 = 8,9 \cdot 10^5$ -

La valeur prise par le nombre KNUDSEN va justifier ou infirmer l'hypothèse précédente d'un écoulement gazeux moléculaire. Des mesures de viscosité du brome gazeux permettent de calculer le diamètre de choc de la molécule de brome $\sigma_M = 5,5 \text{ \AA}$ (127) (130). Pour une pression gazeuse prise égale à la pression d'équilibre P à la température considérée, on obtient, à l'aide de [I.3.1], un libre parcours moyen $L = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ à 172° et $L = 23 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ à 135° . Le nombre de KNUDSEN des pores de rayon moyen $\bar{r}$ demeure supérieur à 1 dans les conditions expérimentales envisagées [I.3]. Ce résultat paraît suffisant, semble-t-il, pour apporter la confirmation que le flux gazeux s'écoule en écoulement moléculaire. S'il s'avère éventuellement nécessaire de recourir à un régime d'écoulement visqueux, la conductivité massique dépend de la pression, et l'interprétation des résultats expérimentaux devient plus délicate.

XIII.3 - Variation du coefficient de perméabilité avec la température -

Puisque nous avons pu déterminer B^* , il convient d'essayer d'établir ou de vérifier la variation de ce coefficient avec la température. La figure XIV. 3.I. a été obtenue à partir des valeurs expérimentales de B, en portant $\log T$ en abscisse et $\log B$ en ordonnée. Les points obtenus sont tellement dispersés qu'il est à priori impossible d'en déduire une loi quelconque de variation.

Pour essayer toutefois d'en préciser l'allure, ont été reportées sur la même figure, les droites correspondant, pour plusieurs valeurs du rayon moyen $\bar{r}$, à la variation de B en fonction de T, déduite de (XIV.2.3) et [XIV.2.4] :

$$[\text{XIII.3.1}] \quad B = \frac{4}{3} \bar{r} \sqrt{\frac{2 \gamma \bar{h}}{\pi R}} \cdot \epsilon \left(\frac{E}{1} \right)^2 \cdot \frac{1}{\sqrt{T}}$$

On constate que la droite obtenue pour la valeur prise précédemment pour $\bar{r}$ ($\bar{r} = 1,16\mu$) peut traduire somme toute assez correctement la variation recherchée.

Bien que le coefficient de perméabilité B n'obéisse pas à une loi d'Arrhénius, il est encore possible de calculer, par extension, une énergie d'activation de diffusion gazeuse e à partir de (XIV.3.1.), compte tenu de

$$[\text{XIII.3.2}] \quad e = RT^2 \frac{d \log B}{dT} = - \frac{1}{2} RT$$

soit, pour l'intervalle de température envisagé, $e \approx 0,5 \text{ kcal. -mole}^{-1}$; comme les incréments thermiques d'activation ne sont guère connus qu'à 1 ou 2 kcal. -mole⁻¹ près, une variation de température d'une cinquantaine de degrés ne peut produire qu'une variation de e indécidable expérimentalement ; B conserve une valeur sensiblement constante dans cet intervalle de température.

CHAPITRE XIV

DETERMINATION DIRECTE DE LA PERMEABILITE

D'UN LIT

XIV. 1 - PRINCIPE DE L'ETUDE EXPERIMENTALE DE LA PERMEABILITE

Les paramètres a_0 et F (grains de symétrie plane) ou a_0 et $(F)_0$ (grains sphéroïdaux) ne permettent que le calcul du coefficient de perméabilité de la couche formée B^* [XIII.1]. La valeur du coefficient de perméabilité du lit initial ne peut être évaluée qu'indirectement, de façon approchée ; on peut toutefois le déterminer directement à partir de la loi de DARCY [II.2.1] :

$$[XIV.1.1] \quad B = \frac{m}{t} \cdot \frac{E}{A} \cdot \frac{1}{p_1 - p_0}$$

appliqué à un lit poreux donné, cylindrique, de paramètres géométriques connus (aire d'une section droite A ; épaisseur du lit E) ; en régime stationnaire, il suffit de déterminer le débit gazeux traversant le lit sous l'effet de la différence de pression mesurée $\Delta p = p_1 - p_0$ régnant entre la sortie et l'entrée du lit étudié ; pour que les résultats soient comparables, il faut que cette différence de pression Δp soit faible, de l'ordre de grandeur de celle réalisée dans les expériences de cinétique, afin que l'écoulement se fasse en régime moléculaire de KNUDSEN.

De telles déterminations sont devenues courantes, en particulier dans les techniques de génie nucléaire (préparation de barrières isotopiques) et ont fait l'objet de nombreux travaux, entre autre (131) (132) (133). Plusieurs méthodes ont été proposées. Pour permettre une mesure précise du débit gazeux, il faut pouvoir maintenir un régime stationnaire

pendant un temps suffisamment long, ce qui ne va pas sans grandes difficultés lorsque l'on désire travailler dans un domaine de faibles pressions (132) (134) (135) (136) (137). Aussi, à une mesure directe du débit gazeux est-il apparu préférable, dans le domaine de pression étudié du moins, de déterminer la variation de pression due à l'écoulement en fonction du temps : cette variation est directement liée à la "résistance" qu'oppose le lit poreux au passage du gaz, donc à sa perméabilité ("Deflating method").

Considérons en effet le système formé par un réservoir R_0 de volume V_0 , contenant un gaz donné à la pression P_0 relié, au moyen d'un robinet initialement fermé, à un autre réservoir R_1 de volume V_1 , contenant le même gaz que R_0 à la pression P_1 , par l'intermédiaire d'une canalisation contenant, en "bouchon", un lit poreux bien défini géométriquement.

À l'instant initial $t = 0$, les deux réservoirs sont mis en communication et, en supposant $P_0 > P_1$, le gaz s'écoule de R_0 vers R_1 . Il est alors possible de préciser les relations qui régissent cet écoulement isotherme à un instant t , où règnent respectivement dans R_0 et R_1 les pressions p_0 et p_1 . Il suffit d'admettre que la masse de gaz issue de R_0 se retrouve intégralement dans R_1 après avoir traversé la canalisation et le lit poreux : il ne doit donc pas exister une adsorption appréciable du gaz sur le lit solide.

Si cette condition est vérifiée, on a

$$\text{-- pour } R_0 \quad [\text{XIV.1.2}] \quad V_0 \, d p_0 = - \frac{RT}{M} \, dm$$

$$\text{-- pour la canalisation } [\text{XIV.1.3}] \quad \frac{dm}{dt} = - U (p_0 - p_1)$$

$$\text{-- pour } R_1 \quad [\text{XIV.1.4}] \quad V_1 \, d p_1 = - \frac{RT}{M} \, dm$$

(M : masse moléculaire du gaz ; R : constante des gaz parfaits). U correspond à la conductance entre les deux réservoirs, en assimilant lit et canalisation à une suite de tubes cylindriques en série, de conductances équivalentes respectives U_0 et U_1 , on peut en déduire la conductance équivalente U de l'ensemble (24):

$$\text{XIV.1.5} \quad \frac{1}{U} = \frac{1}{U_0} + \frac{1}{U_1}$$

En fait, la conductance de la canalisation entre R_0 et R_1 est très notablement supérieure à la conductance du lit $U_1 \gg U_0$ soit, en première approximation $U \simeq U_0$.

Le système différentiel précédent se résout d'une façon simple à la seule condition que la conductance équivalente U soit indépendante de la pression, ce qui revient à poser que l'écoulement doit s'effectuer en régime de **KNUDSEN**. Plus généralement, on peut admettre que la valeur prise par U est très sensiblement indépendante de la pression si Δp est suffisamment petit pour pouvoir négliger la compressibilité du gaz. Cette hypothèse admise, on obtient, après intégration (138) (139), les relations de variations de pression en fonction du temps:

$$\begin{aligned} \text{[XIV.1.6]} \quad P_0 - p_0 &= (P_0 - P) \frac{V_1}{V_0 + V_1} \left[1 - e^{-U \frac{RT}{P_0} \left(\frac{1}{V_0} + \frac{1}{V_1} \right) t} \right] \\ \text{[XIV.1.6]} \quad P_1 - p_1 &= (P_0 - P_1) \frac{V_0}{V_0 + V_1} \left[1 - e^{-U \frac{RT}{P_0} \left(\frac{1}{V_0} + \frac{1}{V_1} \right) t} \right] \end{aligned}$$

Lorsque l'équilibre s'est établi entre R_0 et R_1 , une même pression règne de part et d'autre du lit :

$$p = p_0 = p_1 = \frac{P_0 V_0 + P_1 V_1}{V_0 + V_1}$$

XIV.2 - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Comme le montre la figure XIV.2.1, le montage expérimental n'est autre que la transposition du système décrit plus haut, adaptation du montage de **RIGDEN** (139) pour les faibles pressions.

Le lit poreux est délimité géométriquement par un anneau de verre cylindrique de diamètre extérieur égal au diamètre intérieur de la canalisation, et limité à son extrémité supérieure par une rondelle de toile

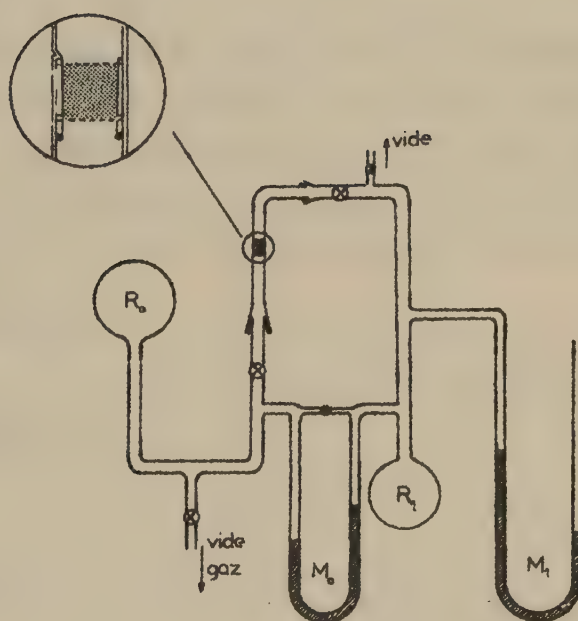


Fig. XIV . 2 . I

Dispositif expérimental de mesure de B

à tamis de nylon de maille appropriée, collée sur la tranche de l'anneau. Une autre rondelle de toile de nylon, collée sur un autre anneau de verre, matérialise la section inférieure du lit. Ce dernier est constitué par la poudre placée entre les deux rondelles de toile. L'ensemble est maintenu en place par une pointe de verre d'une part et, d'autre part, à l'aide d'un ressort circulaire. Des rodages permettent le démontage facile de la cellule de mesure.

La détermination du coefficient de perméabilité devrait, en toute rigueur, s'effectuer dans des conditions expérimentales comparables à celles de la décomposition, puisque la perméabilité dépend du gaz considéré et de la température ; mais les problèmes pratiques soulevés par des mesures dans de telles conditions apparaissent difficiles à résoudre. Aussi a-t-il été jugé préférable de mesurer, à la température ambiante, le coefficient de perméabilité d'un autre gaz et c'est le plus proche voisin du brome, le krypton, qui a été choisi.

Pour un écoulement en régime moléculaire, où l'écoulement par glissement superficiel est négligeable, il est alors possible de remonter au coefficient de perméabilité du brome en utilisant le rapport de similitude (25) (29).

$$\text{XIV.2.1} \quad \frac{B_{\text{Br}_2}}{B_{\text{Kr}}} = \sqrt{\frac{\eta_{\text{Br}_2}}{\eta_{\text{Kr}}}} \cdot \frac{T_{\text{Kr}}}{T_{\text{Br}_2}}$$

Il faut également préciser la pression maximum admissible pour que l'écoulement s'effectue en régime moléculaire. Le diamètre de choc de la molécule de krypton, $\sigma_m = 3,13 \cdot 10^{-8}$ cm, (140) permet le calcul de la valeur maximale admissible du libre parcours moyen ; à 25°C, sous une pression de 10 mm de mercure, on obtient $L = 7,10 \cdot 10^{-4}$ cm, valeur qui paraît compatible avec l'établissement d'un écoulement moléculaire dans le lit, compte tenu des résultats obtenus précédemment [XIII.2]. L'utilisation du phtalate de butyle (densité : 1,0465 ; très faible tension de vapeur à la température ambiante) permet d'améliorer la précision des lectures de pression et d'effectuer un dégazage du lit. La connaissance des volumes V_0 et V_1 est fournie par un étalonnage préalable ;

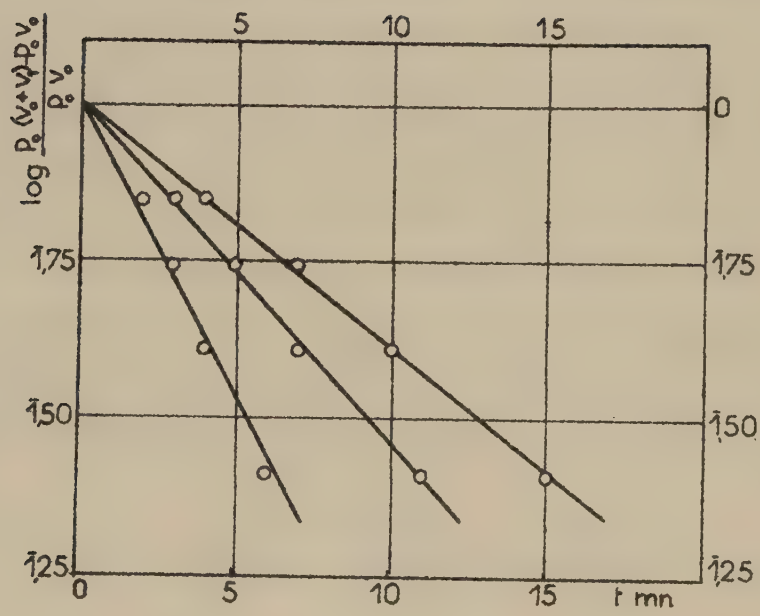


Fig. XIV . 3 . II

Détermination de la conductivité équivalente U

on trouve $V_0 = 1175 \text{ cm}^3$ et $V_1 = 2425 \text{ cm}^3$. On a été amené à négliger P_1 , de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure devant P_0 , pris toujours voisin de 5 mm de mercure.

XIV.3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

La relation précédente (XX.1.6)

$$[\text{XIV.3.1}] \quad \log \frac{P_0(V_0 + V_1) - P_0 V_0}{P_0 V_1} = - \frac{1}{2,302} \cdot \frac{RT}{K_r} U \left(\frac{1}{V_0} + \frac{1}{V_1} \right) t$$

mise sous forme linéaire en portant t en abscisse et $\log \frac{P_0(V_0 + V_1) - P_0 V_0}{P_0 V_1}$

en ordonnée permet le calcul de la conductivité équivalente U à partir de la pente de la droite obtenue (fig. XIV.3.1). Les mesures ont été faites sur des lits cylindriques de 15 mm de diamètre et d'épaisseurs respectives de 6, 10 et 14 mm, réalisés avec des échantillons constitués par des grains sphéroïdaux de bromure cuivrique de $17 \text{ m}^2/\text{g}$ de surface spécifique et de porosité 0,35 environ. Les résultats expérimentaux, rassemblés dans le tableau XIV.3.a, permettent la détermination du coefficient de perméabilité (tableau XIV.3.b) qui, pour un écoulement moléculaire, se déduit aisément de la conductance équivalente U_0 du lit :

$$U_0 = B \cdot \frac{A}{E}$$

Pour le lit considéré, on retient comme valeur moyenne :

$$B_{Kr} = (2,6 \pm 1,0) 10^{-9} \text{ seconde}$$

ce qui permet de remonter au coefficient de perméabilité du bromure à 160°C [XVI.2] :

$$B_{Br} = (2,9 \pm 1,0) 10^{-9} \text{ seconde}$$

Cette valeur est à rapprocher des valeurs expérimentales qui peuvent être déduites des résultats cinétiques [XVI.2] $B_{Br_2} = (0,5 - 0,7) 10^{-9} \text{ s}$. En raison des approximations faites et des conditions expérimentales notablement différentes entre les deux méthodes de détermination, l'ordre de grandeur des résultats paraît correctement respecté et cette concordance apporte une confirmation satisfaisante des hypothèses posées.

TABLEAU XIV.3.a

=====

Détermination expérimentale de U_0 .

$\frac{h_0}{P_0}$	$\text{Log } \frac{h_0 (v_0 + v_1) - P_0 v_0}{P_0 v_1}$	t minute		
		E = 0,6 cm	E = 1,0 cm	E = 1,4 cm
8	- 0,153	2	3	4
7	- 0,256	3	5	7
6	- 0,392	4	7	10
5	- 0,589	6	11	15

TABLEAU XIV.3.b

=====

Calcul du coefficient de perméabilité.

E cm	U_0 s cm	B s
0,6	$9,4 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$
1,0	$5,4 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-9}$
1,4	$3,5 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-9}$

INFLUENCE DE LA TEXTURE DU LIT

XV. I - VARIATION DE LA POROSITE : INFLUENCE DU TASSEMENT.

L'étude poursuivie jusqu'ici a été effectuée sur des lits poreux non consolidés, obtenus en déposant sans tassement l'échantillon dans une nacelle cylindrique. Nous allons examiner maintenant comment influe le tassement. Cette notion ne semble pouvoir être rendue quantitative qu'avec beaucoup de difficultés car, sous l'effet d'un tassement, les paramètres caractérisant le lit et sa texture subissent des modifications difficiles à apprécier directement : si un tassement provoque un arrangement plus compact des grains, qui se traduit par une diminution de la porosité du lit, il peut s'accompagner de modifications des grains dues, par exemple, à des fragmentations plus ou moins importantes par écrasement.

On peut définir un facteur de tassement global ϕ comme le rapport de la variation de volume d'une certaine masse de poudre au volume initial de l'échantillon :

$$\left[\text{XV.I.I} \right] \quad \phi = \frac{V_i - V_f}{V_i} = 1 - \frac{\rho_i}{\rho_f}$$

où ρ_i et ρ_f représentent les masses spécifiques du lit; ϕ est d'autant plus grand que le tassement est plus énergique.

Si le tassement ne provoque qu'une modification de porosité, sans entraîner une altération des grains, on peut relier ϕ à la porosité du lit :

$$\left[\text{XV.I.2} \right] \quad \phi = \frac{\xi_i - \xi_F}{1 - \xi_F}$$

ou plus simplement, pour un tassement peu important :

$$\left[\text{XV.I.3} \right] \quad \phi = \frac{\Delta \xi}{1 - \xi}$$

Un faible tassement peut être réalisé en soumettant l'échantillon étudié à un système vibratoire animé de très légères vibrations pendant un temps donné; un échantillon vibré et comprimé sous l'action d'un piston, simultanément, est en général un peu plus tassé; on peut également soumettre le lit à une série de légères percussions. Mais, quelle que soit la méthode utilisée, il est très difficile d'obtenir une bonne reproductibilité du phénomène, ce qui est vraisemblablement dû à la difficulté d'obtenir sur les faibles masses utilisées un tassement homogène dans tout le lit, comme le suggèrent certaines irrégularités des courbes de décomposition.

Expérimentalement, la loi de décomposition de type parabolique avec temps d'induction nul, $\mathcal{C} = 0$, se trouve conservée quel que soit le tassement léger subi par le lit; mais on constate une variation systématique des deux paramètres cinétiques de décomposition a_0 et $(F)_0$ en opérant sur une même masse de produit et dans des conditions expérimentales par ailleurs identiques; une augmentation du facteur de tassement se traduit par une diminution de a_0 et une augmentation de $(F)_0$. Un exemple assez typique de l'action d'un tassement léger sur un lit poreux est reporté tableau XV.I.a; il va permettre d'en préciser les conséquences, en admettant que la porosité du lit est seule modifiée.

TABLEAU XV.1.a

=====

Variation, avec le tassement, des facteurs cinétiques
et des paramètres de différents lits de même masse (0,100 g)
issus d'une même souche.

(t = 166°C P = 8.400 baryes A = 0,152 cm²)

v_o mg / s	(F) _o	$\frac{v_o}{(F)_o}$	E cm	p ₁	ε	φ	10 ⁹ B* s.	$\bar{r} \mu$	10 ⁹ n _i
0,0984	11,5	8,55.10 ⁻³	0,215	3,10	0,34	0	1,45	1,20 ± 0,10	0,81
0,0923	12	7,69.10 ⁻³	0,210	3,15	0,32	0,02	1,26	1,10 ± 0,10	0,86
0,0855	13	6,65.10 ⁻³	0,205	3,25	0,30	0,05	1,06	1,00 ± 0,10	0,96
0,0837	14	5,97.10 ⁻³	0,195	3,30	0,29	0,08	0,91	0,90 ± 0,10	1,10
0,0776	15	5,17.10 ⁻³	0,190	3,38	0,27	0,10	0,77	0,80 ± 0,10	1,20

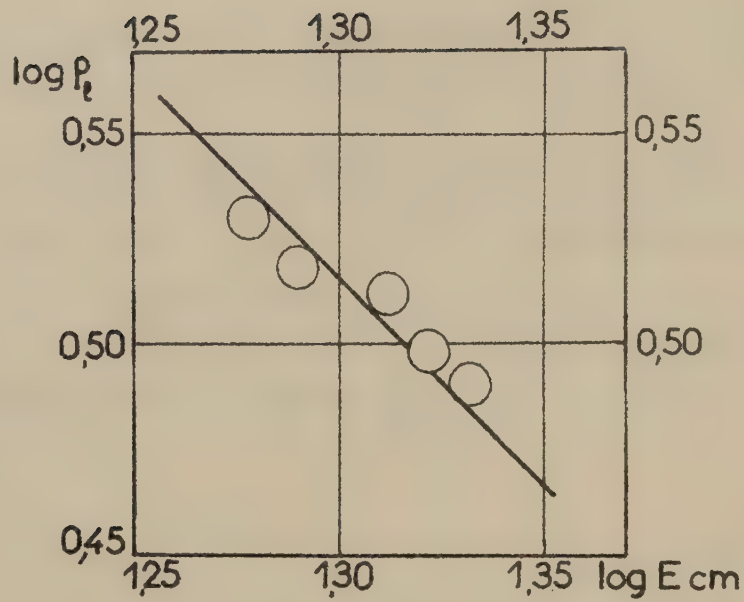


Fig. XV . 1 . I

Variation de la masse spécifique du lit avec le tassement

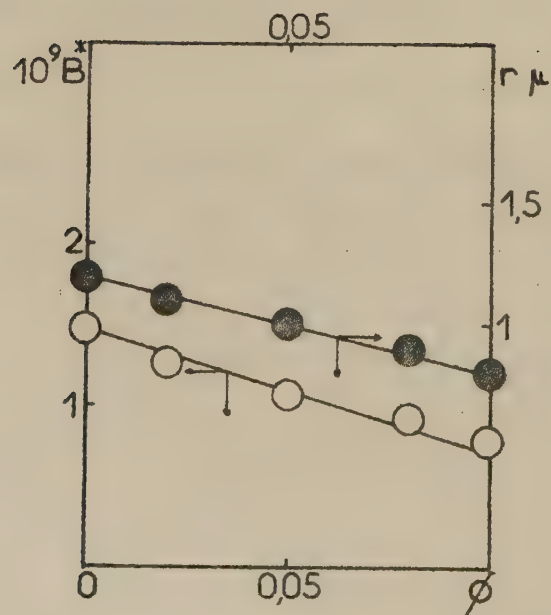


Fig. XV . 1 . II

Variation de B^* et r avec le tassement

Il convient d'abord de s'assurer qu'il y a bien proportionnalité inverse entre l'épaisseur E du lit et sa masse spécifique ρ_1 car ces deux grandeurs, déterminées indépendamment l'une de l'autre, restent liées puisque masse de poudre, issue d'une même souche, et diamètre du lit cylindrique ne changent pas. E est mesuré après un grandissement optique ($\times 10$ environ) du lit et ne peut guère être apprécié à mieux que le demi-dizième de millimètre, par suite des irrégularités de surface. La masse spécifique est déterminée comme précédemment par mesure de la hauteur d'une colonne de poudre de masse connue, obtenue par remplissage de tubes de diamètre calibré; ces colonnes sont soumises aux mêmes conditions de tassement que les lits décomposés correspondants.

La relation $\rho_1 = \frac{M}{A} \cdot \frac{1}{E}$ est à peu près respectée, comme l'indique la figure XVI.1.I ($\log E$ en abscisse; $\log \rho_1$ en ordonnée; droite de pente -1).

Toutes les valeurs nécessaires au calcul alors connues, il est aisé d'obtenir le coefficient de perméabilité, avec les mêmes restrictions qu'au chapitre précédent, à partir de XIII.1.L Lorsque ϕ augmente, la perméabilité diminue - fig XV .1.II - : sous l'effet d'un tassement, un lit poreux voit croître la résistance qu'il oppose au passage du gaz. De plus si le tassement ne provoque qu'une diminution de volume du lit, sans affecter les grains, il entraîne une diminution calculable de la porosité et l'on peut prévoir une décroissance du rayon moyen $\bar{r}$ des pores équivalents (fig XV.1.II). Le nombre de pores moyens reste du même ordre de grandeur dans les différents cas étudiés; on constate toutefois une certaine augmentation de n_1 qui peut s'interpréter soit par une disparition des plus gros pores et évolution vers une prédominance des plus petits, soit par une modification notable du lit poreux lui-même avec altération des grains.

Lorsque toutes les conditions expérimentales sont par ailleurs identiques, les modifications subies par E , ρ_1 et B sous l'action d'un tassement léger peuvent être reliées aux variations des paramètres cinétiques a_0 et F , qui sont aisément suivies en portant $\log a_0$ en fonction de $\log \rho_1 \cdot B$

et $\log \frac{(F)_0}{E}$ en fonction de $\log \frac{\rho_1}{B}$; si le tassement n'introduit pas de modifications importantes, cette variation est représentée par deux droites de pente $\frac{1}{2}$. Ce résultat est obtenu expérimentalement tant que le tassement n'est pas trop fort ($\phi < 0,08$) - fig XV.1.a et b - sinon les points tendent à s'écarter de la droite, comme dans l'exemple traité, les valeurs correspondant à $\phi = 0,10$.-

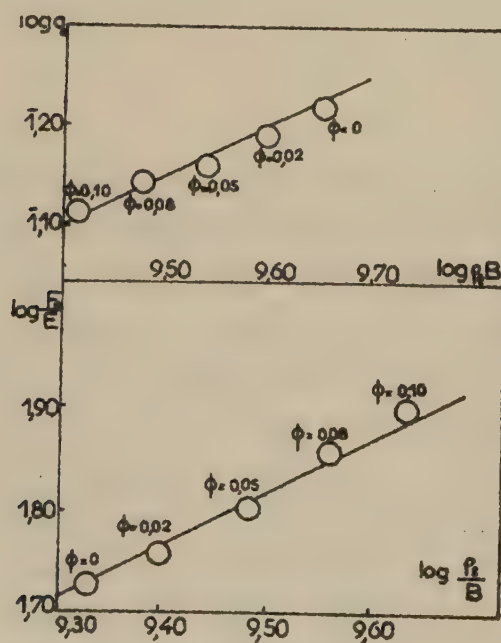


Fig. XV . 1 . III

Influence du tassement sur a_0 et $(F)_0$.

TABLEAU XVI.2.a

=====

Variation des paramètres cinétiques a_0 et $(F)_0$
avec la surface spécifique

$\tau_{m2/g}$	166° c		172° 5 c	
	a_0	$(F)_0$	a_0	$(F)_0$
7	0,125	8,0	0,185	9,0
12	0,160	9,0	0,240	10,0
17	0,165	11,5	0,250	12,5
24	0,200	12,5	0,300	16,0
29	0,235	15	0,355	18,0

XV.2 - INFLUENCE DE LA SURFACE SPECIFIQUE.

Dernier paramètre utilisé dans l'étude théorique, la surface spécifique de la poudre constituant le lit doit exercer une influence sur les paramètres cinétiques caractérisant une réaction de décomposition :

$$[XV.2.1] \quad a_0 = \frac{A(P - p_0)}{m_0} \sqrt{k \rho B} \sqrt{\sigma}$$

$$[XV.2.2] \quad (F)_0 = E \sqrt{\frac{k \rho}{B}} \sqrt{\sigma}$$

Avant d'entreprendre cette analyse, il convient de s'assurer que les échantillons fournis par des souches de surfaces spécifiques différentes, possèdent des porosités semblables. La granulométrie des échantillons reste sensiblement la même, avec un diamètre moyen de grains compris entre 60 et 70 μ , la masse spécifique des grains ρ_g , connue d'ailleurs avec une faible précision [VII.2], n'accuse pas de variations importantes en passant d'une souche à une autre ; comme les masses spécifiques des lits restent comparables, la porosité conserve une valeur voisine de 0,34 dans les cas envisagés.

Expérimentalement, les paramètres cinétiques a_0 et $(F)_0$ sont déterminés à partir de courbes de décomposition sous vide des échantillons considérés.

Des résultats expérimentaux sont reportés tableau XV.2.a ; les points expérimentaux obtenus en portant $\log \sigma$ en abscisse et $\log a_0$ ou $\log (F)_0$ en ordonnée se placent approximativement sur une droite de pente $\frac{1}{2}$ (fig XV.2.I a et b). On vérifie ainsi la variation parabolique des paramètres cinétiques a_0 et $(F)_0$ en fonction de σ , comme l'indiquaient les relations précédentes [XV.2.1 et 2] .

En dépit de l'imprécision des mesures de surface, qui ne sont guère connues qu'à 10 ou 15 % près, et des approximations faites, ces vérifications nous semblent assez typiques et paraissent apporter une justification supplémentaire des interprétations théoriques proposées.

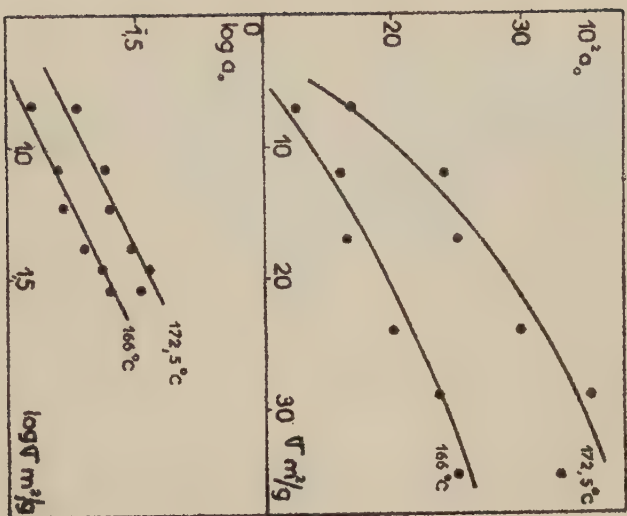


Fig. XV. 2. I a

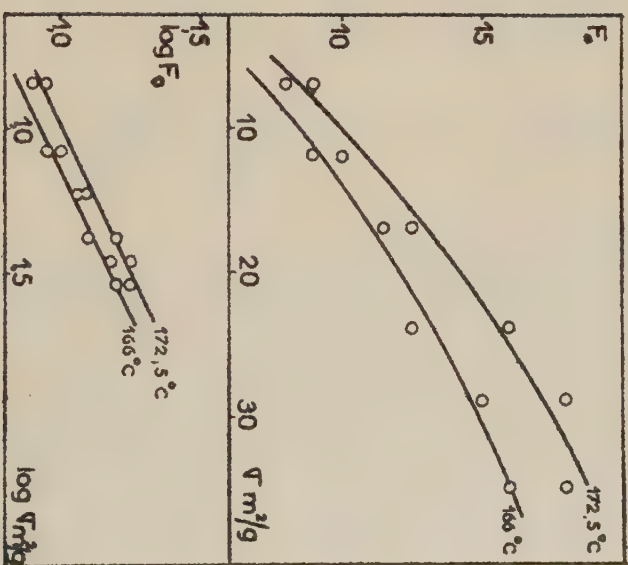


Fig. XV. 2. I b

Fig. XV. 2. I

Influence de la surface spécifique sur a_o et $(F)_o$

CHAPITRE XVI

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA VITESSE EN REGIME DE DIFFUSION

XVI.1. Energie d'activation en régime de diffusion.

Les conditions requises pour étudier la variation de la vitesse en fonction de la température, énoncées et développées précédemment [X.1], demeurent valables et doivent toujours être respectées : c'est à une variation de la seule température, à l'exclusion de tout autre paramètre, que doit être due la variation de la vitesse ; si cette variation obéit à une loi d'Arrhénius, la pente de la transformée linéaire $\log v_x = f\left(\frac{1}{T}\right)$ permet le calcul de l'énergie d'activation E'_x au degré d'avancement global x ; E'_x n'est pas indépendant de x si plusieurs processus sont simultanément régulateurs. Une dérivation partielle de la loi théorique de vitesse par rapport à la température, pour une valeur donnée de x , permet de retrouver E'_x et en fournit l'interprétation.

En régime de diffusion, la loi de vitesse prend la forme :

$$[XVI.1.1.] \quad v_x = \frac{\Lambda(P - p_0) \sqrt{k_0 B}}{1 + x \frac{B}{B^* E} \sqrt{k \frac{P}{B}}} = \frac{v_0}{1 + F x}$$

et, dans les conditions expérimentales envisagées, au voisinage de la pression d'équilibre P , la vitesse de réaction dépend linéairement de l'écart de pression $(P - p_0)$, tant en décomposition qu'en formation. Tout comme en régime d'attaque uniforme, on doit obtenir même résultat en remplaçant les vitesses v_x obtenues sous un même écart $(P - p_0)$ à différentes températures, par $\frac{v_x}{(P - p_0)}$, vitesses correspondant à un même écart unitaire de pression aux mêmes températures. De la figure

XVI.1.1., on peut alors déduire que : (a) pour un même degré d'avancement global x , les points expérimentaux se placent correctement sur une droite, ce qui signifie que la loi d'Arrhénius est effectivement suivie ; (b) les droites relatives à différentes valeurs de x ne sont plus parallèles entre elles et le processus régulateur n'est pas unique. La réaction s'effectue avec une énergie d'activation E'_x telle que

$$[XVI.1.2.] \quad \frac{d}{dT} \text{Log} \frac{v_x}{(P - p_0)} = \frac{E'_x}{RT^2}$$

Les seuls paramètres k , B et B^* dépendent de la température ; bien qu'un coefficient de perméabilité B ne suive pas une loi d'Arrhénius, on peut toujours se définir, comme nous l'avons montré [XIII.3], une énergie d'activation de diffusion gazeuse e dans un intervalle réduit de température telle que

$$\frac{d \text{Log } B}{dT} = \frac{e}{RT^2}$$

dans l'exemple étudié, e reste voisin de $-0,5 \text{ kcal. mole}^{-1}$; de plus, on peut admettre que les deux coefficients de perméabilité, de même ordre de grandeur, suivent une même loi de variation en fonction de la température [XIII.2] : leur rapport demeure alors constant.

Dans la mesure où ces hypothèses se justifient, l'expression (XVI.1.2.) peut être explicitée :

$$\frac{d \text{Log } v_x}{dT} = \frac{d \text{Log } v_0}{dT} - \frac{F x}{1 + Fx} \cdot \frac{d \text{Log } F}{dT}$$

avec, en utilisant les notations déjà utilisées

$$\frac{d \text{Log } v_0}{dT} = \frac{1}{2} \frac{d \text{Log } k}{dT} + \frac{1}{2} \frac{d \text{Log } B}{dT} = \frac{E + e}{2}$$

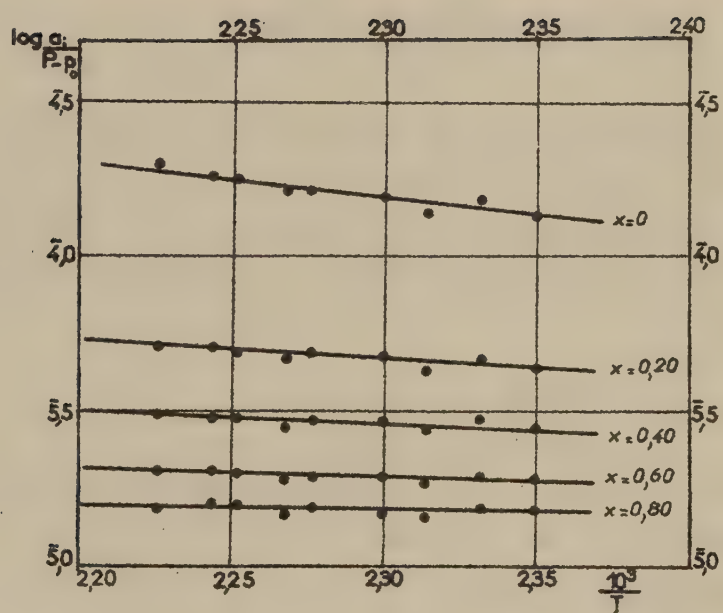


Fig. XVI . 1 . I

Variation de la vitesse avec la température à différents degrés d'avancement

$$\frac{d \log F}{dT} = \frac{1}{2} \frac{d \log k}{dT} - \frac{1}{2} \frac{d \log B}{dT} = \frac{\ell - e}{2}$$

Ces résultats fournissent l'expression de l'énergie d'activation E'_x , effectivement fonction de x :

$$[XVI.1.3] \quad E'_x = \frac{\ell + e}{2} - \frac{F x}{1 + Fx} \cdot \frac{\ell - e}{2}$$

A la vitesse initiale, qui est apparue comme un facteur caractéristique de l'équation de réaction et qui peut s'explicitier simplement à partir des paramètres caractérisant le lit étudié, il correspond une énergie d'activation constante $E'_0 = \frac{\ell + e}{2}$. Comme il a été montré que ℓ est égal à l'énergie d'activation de la réaction en régime d'attaque uniforme E_0 , il s'ensuit que

$$[XVI.1.4] \quad E'_0 = \frac{E_0}{2} + \frac{e}{2} \neq \frac{E_0}{2}$$

puisque $\frac{e}{2}$ peut être négligé vis-à-vis de E'_0 , comme inférieur aux erreurs expérimentales. Donc, l'énergie d'activation en régime de diffusion, à l'instant initial, est très sensiblement égale à la moitié de l'énergie d'activation de la réaction en régime d'attaque uniforme, à l'instant initial. Les déterminations expérimentales en fournissent une confirmation correcte : à la valeur de E_0 calculée au chapitre X, $E_0 = 8 \pm 2$ kcal. mole⁻¹, on peut comparer la valeur de E'_0 déduite des courbes expérimentales (fig. XVI.1.I. et XVI. 1.), $E'_0 = 4 \pm 2$ kcal. mole⁻¹ ; l'une est très sensiblement le double de l'autre, comme le montre bien, par ailleurs, la figure XVI.1.III. Ce résultat est important car il fournit un moyen de séparer et d'identifier éventuellement les deux régimes de réaction (149). (Les vitesses initiales de formation conduisent à ce même résultat, fig. XVI. 1.IV).

Ces conclusions sont relatives à des grains de symétrie plane mais elles ne se trouvent pas modifiées si l'on étudie, en

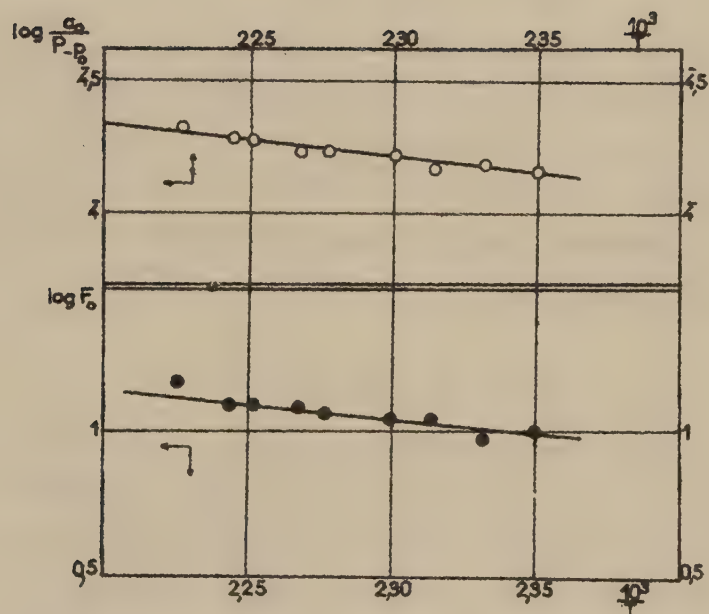


Fig. XVI. 1 . II

Variation des paramètres cinétiques avec la température

fonction de la température, la variation de la vitesse initiale de décomposition de lits constitués de grains sphéroïdaux : au voisinage immédiat de l'instant initial, la symétrie de la couche formée est assimilable à une symétrie plane ; on retrouve une même valeur de l'énergie d'activation $E'_0 = 4 \pm \text{kcal. mole}^{-1}$ (fig. XVI.1.IV).

L'incrément thermique $\frac{\ell}{2}$, lié à la constante de vitesse k , conserve bien la même valeur en régime d'attaque uniforme et en régime de diffusion $\frac{\ell}{2} = E_0 \neq 2 E'_0$; nous retiendrons la valeur $\frac{\ell}{2} = 8 \pm 2 \text{ kcal. mole}^{-1}$.

Remarque : (a) - La réaction réversible étudiée possède une enthalpie de réaction ΔH ; si l'on étudie directement comment varie, avec la température, la vitesse initiale de décomposition v_0 sous vide la pression d'équilibre P va intervenir ; comme nous l'avons déjà signalé, la transformée de la loi d'Arrhénius reste une droite dont la pente n'est plus proportionnelle à l'énergie d'activation E'_0 mais à une quantité W'_0 telle que :

$$[\text{XVI. 1.5}] \quad W'_0 = E'_0 + \Delta H = \frac{\frac{\ell}{2} + e}{2} + \Delta H$$

(b) - Compte tenu des hypothèses faites, on peut envisager que le facteur caractéristique F varie avec la température selon une loi exponentielle

$$F = F_0 e^{-\frac{w}{RT}}$$

susceptible d'être représentée par une transformée linéaire habituelle (fig. XVI.1.2.) ; en utilisant toujours les mêmes notations, on montre que $w = \frac{\frac{\ell}{2} + e}{2}$; expérimentalement, on trouve $w = 4 \pm 2 \text{ kcal. mole}^{-1}$.

Quant aux variations de la vitesse aux autres degrés d'avancement, elles fournissent des valeurs de l'énergie d'activation E'_x qui

décroissent approximativement de 4 à 0,5 kcal. mole⁻¹ lorsque x passe de 0 à 0,8. L'expression générale (XVI.1.3.), qui en permet l'interprétation, laisse prévoir que E'_x n'est pas indépendant de la température, puisque F varie lui-même avec elle ; toutefois, cette variation est assez lente si bien que les courbes théoriques que l'on devrait trouver, possèdent une courbure suffisamment faible pour être assimilées à des droites. Les valeurs expérimentales sont voisines de celles que laisse prévoir l'expression théorique de E'_x .

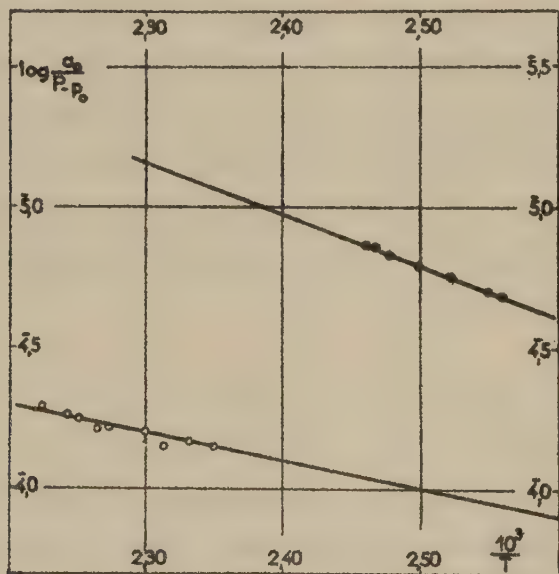


Fig. XVI . 1 . III
Variation de la vitesse avec la température
○ en régime de diffusion
● en régime d'attaque uniforme

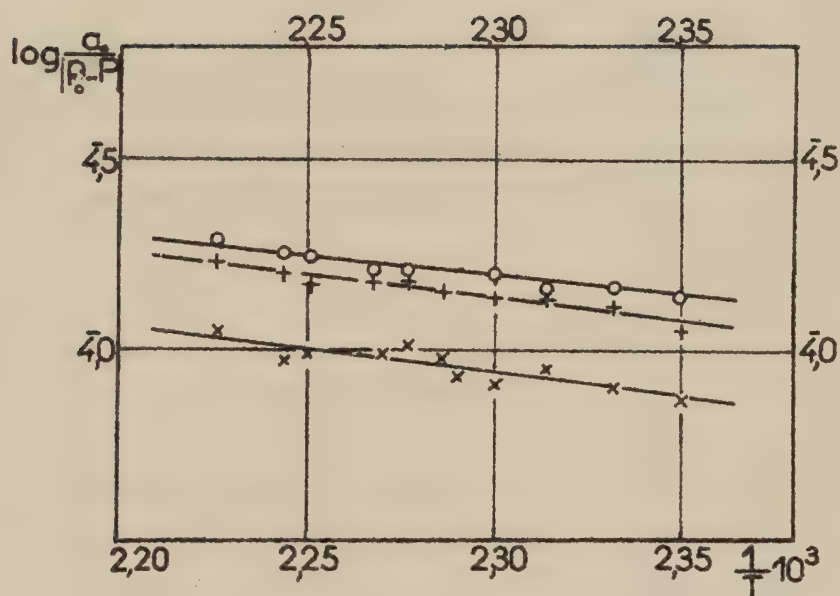


Fig. XVI . 1 . IV

Variation de la vitesse avec la température

Symétrie plane + Décomposition

O Formation

Symétrie sphérique x Décomposition

XVI.2. - Calcul du coefficient de perméabilité du lit initial

Les données expérimentales, fournies par les réactions de décomposition du bromure cuivrique en régime de diffusion, ne permettent pas d'atteindre directement la valeur de la constante de vitesse k . Si l'on peut déterminer le coefficient de perméabilité de la couche formée B^* de façon simple [XIII.1] :

$$\frac{a_0}{F} = B^* \frac{A (P - p_0)}{m_0 E}$$

(et avec le lit étudié précédemment, on est conduit à $B^* = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ s.}$), il n'y a pas possibilité de calculer séparément la constante de vitesse k et le coefficient de perméabilité B du lit initial ; on ne peut atteindre que leur produit :

$$a_0 = \frac{A (F - p_0) \sqrt{v - p}}{m_0} \sqrt{kB}$$

La détermination directe de B est possible, mais, telle qu'elle a été décrite au chapitre XIV, on ne peut guère s'attendre à obtenir mieux qu'un ordre de grandeur, par suite des approximations faites et des conditions expérimentales différentes. Cette évaluation ($B = 2,9 \cdot 10^{-9} \text{ s.}$) conduit à des valeurs de k voisines certes, mais systématiquement supérieures à celles déduites du régime d'attaque uniforme, la loi de variation en fonction de la température demeurant sensiblement la même dans les deux cas :

Régime d'attaque uniforme	: $k_0 = 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ s/m ;}$
Régime de diffusion (avec $B = 29 \cdot 10^{-9} \text{ s.}$)	: $k_0 \neq 18 \cdot 10^{-6} \text{ s/m.}$

L'écart entre les valeurs de k_0 peut paraître important, mais il ne doit pas surprendre si l'on observe que le calcul fournissant la valeur de la constante de vitesse en régime de diffusion utilise une valeur de B supérieure à celle obtenue pour B^* . Tel quel

cependant, ce résultat est intéressant, car il conduit à des lois semblables de variation de k avec la température et à des valeurs de k relativement assez proches en régime de diffusion et en régime d'attaque uniforme, pour que les résultats expérimentaux n'apparaissent pas en contradiction formelle avec les expressions théoriques proposées.

L'étude du régime d'attaque uniforme fournit directement la constante de vitesse ; à partir de cette détermination, les remarques précédentes autorisent le calcul de la perméabilité B du lit initial et, dans les conditions expérimentales envisagées, conduisent à la valeur $B = 0,5 \cdot 10^{-9}$ s. Le rapport des perméabilités $\frac{B^*}{B}$ se trouve alors voisin de 2,9 : il est normal que la couche poreuse issue de la décomposition soit plus perméable que le lit initial. Une confirmation indirecte de cette valeur est apportée par l'étude d'une réaction de formation faisant immédiatement suite à une décomposition ; la texture et les propriétés de la couche formée de bromure cuivrique ne sont vraisemblablement pas très différentes de celles du lit poreux, pendant la décomposition précédente : pour un même écart de pression $|P - p_0|$, la vitesse initiale en formation est du même ordre de grandeur que la vitesse initiale en décomposition. Le coefficient de perméabilité de cette couche de bromure cuivrique, qui peut être calculée directement, conduit à une valeur voisine de $0,7 \cdot 10^{-9}$ s. ; la concordance entre ces valeurs de B apparaît comme un argument supplémentaire en faveur des hypothèses posées pour interpréter les résultats expérimentaux.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons voulu examiner, de manière approfondie, les conditions d'étude et d'interprétation de la marche globale d'une réaction, en fonction du temps, entre un gaz et un solide pulvérulent en lit solide inconsolidé possédant une porosité intergranulaire mais peu ou pas de porosité intragranulaire ; les dimensions des grains sont très faibles par rapport à celles du lit. Nous avons essayé de dégager de cette étude les diverses conditions qui doivent être respectées pour appliquer valablement les méthodes thermopondérales à la détermination des caractéristiques cinétiques d'une réaction entre un gaz et un solide pulvérulent. Comme exemple, nous avons choisi la réaction équilibrée entre le bromure cuivrique et le bromure cuivreux ; c'est un système susceptible d'exister à l'équilibre, dont la vitesse de réaction, dans un sens comme dans l'autre, est fonction de la pression gazeuse locale de brome. L'écoulement du gaz à travers le milieu poreux, en régime stationnaire, provoque à l'intérieur du lit un gradient de pression, qui engendre un étalement des vitesses locales de réaction, de telle sorte que le degré d'avancement de la réaction chimique diffère d'un niveau du lit à l'autre. Ainsi, la marche globale de la réaction n'est pas une fonction simple de la marche locale aux différents points du lit et les résultats expérimentaux sont en général difficilement exploitables ; en outre, on tire des conclusions erronées en confondant cette marche apparente de réaction avec la marche de la réaction chimique proprement dite. Ce sont de telles confusions qui expliquent que, dans le passé, de nombreux travaux de cinétique chimique, relatifs à des réactions entre gaz et échantillons solides pulvérulents, sont restés sans grande valeur pratique.

C'est pourquoi nous avons tenté d'effectuer une analyse du problème en transposant à un lit poreux pulvérulent les modes de raisonnement appliqués par THIELE et WHEELER (31) (32) au problème des réactions catalytiques hétérogènes sur grains poreux.

L'objectif de notre étude ainsi précisé, on voit que le but à atteindre était de rechercher, en fonction des paramètres caractérisant le lit poreux ainsi que de la constante de vitesse de réaction, quelles étaient les conditions à réunir simultanément pour obtenir pratiquement coïncidence des degrés d'avancement en chaque point du lit. Si l'on parvient à annuler pratiquement le gradient de pression, la réaction se déroule en régime de contact uniforme, c'est-à-dire que, dans toute l'épaisseur du lit, la pression du gaz, en contact avec les grains du solide, garde une valeur constante. L'existence d'un tel régime n'est cependant pas suffisante pour que la coïncidence recherchée des degrés d'avancement locaux se trouve réalisée à tout instant si la forme géométrique et les dimensions des grains ne sont pas identiques. Ce n'est que dans le cas où, avec une tolérance qui détermine la précision sur les résultats expérimentaux, se trouve réalisée l'identité de taille et de forme des grains que le régime de contact uniforme devient régime d'attaque uniforme : la marche de la réaction globale demeure constamment l'image de la réaction locale ; les courbes expérimentales, exprimant la marche globale de la réaction en fonction du temps, traduisent l'attaque de l'un quelconque des grains du lit. En fait, une identité de taille ou de forme n'est jamais qu'approximativement réalisée et l'écart, - généralement faible lorsqu'on s'est efforcé de préparer un lit de grains de mêmes dimensions -, entre les résultats expérimentaux et les expressions théoriques, peut s'interpréter par la dispersion de taille ou de forme autour d'une valeur moyenne ; il est donc nécessaire d'introduire un paramètre supplémentaire pour rendre compte de cette hétérogénéité qui existe toujours plus ou moins dans un milieu divisé.

Dans le cas d'un écoulement gazeux obéissant à la loi de DARCY, quelques hypothèses simples nous ont conduit à représenter la loi de variation de pression à l'intérieur du lit, à un degré d'avancement donné de la réaction, par une équation différentielle du deuxième ordre, généralement intégrable, dans le cas de lits de symétrie simple. Nous avons pu en déduire, pour une valeur donnée du degré d'avancement, des expressions de la loi de vitesse qui sont susceptibles de se simplifier dans deux cas limites, après l'introduction de quelques hypothèses supplémentaires. A ces deux cas limites, correspondent deux modes distincts d'évolution du système que nous avons désignés par régime de diffusion et régime d'attaque uniforme. Certes, les considérations théoriques qui nous ont conduit à cette représentation ne prétendent décrire les phénomènes étudiés qu'en première approximation : le lit n'est envisagé, notamment, que comme un milieu de caractéristiques bien déterminées, au sein duquel la réaction n'introduit aucune modification ; d'autre part, elles ne permettent pas d'introduire directement l'influence de l'écoulement du gaz à travers la phase formée ; il est cependant possible d'en tenir compte ultérieurement et nous avons pu aboutir à des expressions de loi de vitesse de réaction qui permettent une interprétation cohérente des résultats expérimentaux. Cette interprétation impose toutefois que les échanges thermiques ne deviennent en aucun cas régulateurs de la réaction ; les variations de température demeurent négligeables à l'intérieur d'un lit étalé en couche très mince lorsque la réaction évolue en régime lent : dans ces conditions, l'écart de température entre la paroi du tube laboratoire et le lit reste minime et ne permet pas de déceler d'échauffements locaux.

A moins que l'influence de la pression gazeuse locale sur la vitesse de réaction ne soit très petite, la conclusion pratique qui se dégage de nos calculs est que le régime d'attaque uniforme ne peut expérimentalement s'établir qu'à l'intérieur d'un lit d'épaisseur constante très

petite (représentant l'empilement de quelques grains seulement), constitué de grains identiques ; la vitesse de réaction, exprimée en fraction de la phase initiale consommée par unité de temps, demeure alors indépendante de l'épaisseur du lit. La forme des courbes thermopondérales est facilement interprétable en général et permet d'entreprendre la recherche des processus régulateurs qui limitent la vitesse de la transformation sur un grain quelconque du lit. Ces résultats, établis dans le cas particulièrement simple d'une réaction parfaitement réversible, sont transposables au cas d'une réaction qui évolue dans un seul sens avec une vitesse qui est fonction de la pression locale du réactif gazeux. Comme il en est souvent ainsi, on peut dire que nos conclusions sont applicables à l'étude des réactions entre un gaz et un solide divisé, car ils mettent en évidence les conditions qui doivent se trouver simultanément réunies pour qu'un régime d'attaque uniforme soit susceptible de s'établir au sein d'un lit pulvérulent et que, par suite, la réaction globale demeure l'image exacte de la réaction sur un grain.

Comme le confirment par ailleurs les expériences faites au laboratoire sur d'autres réactions en utilisant notre méthode et en prenant les précautions que nous avons indiquées, les lois obtenues sur des solides divisés ne diffèrent pas essentiellement des lois observées sur des solides compacts aux dimensions géométriques bien définies (66) (74) (147) ; les processus chimiques sont en général très sensiblement identiques : le passage d'une phase solide compacte à une phase solide divisée provoque un accroissement de vitesse absolue de réaction par augmentation de l'aire de l'interface réactionnelle et par multiplication des défauts superficiels mais ne paraît pas exercer une grande influence sur le type de loi auquel obéit la marche de la réaction ou les valeurs caractéristiques de la réaction (constante de vitesse, énergie d'activation, ...) ; toutefois, l'expression de la marche de la réaction peut se trouver modifiée pour tenir compte du type de symétrie des grains ou

du solide compact, car l'allure des courbes cinétiques est déterminée par la géométrie du solide initial : la loi parabolique valable pour une plaque se trouve modifiée dans le cas de solides de symétries cylindrique ou sphérique (72). Il faut exclure toutefois le cas particulier où les réactions envisagées dépendent d'une anisotropie cristalline, car on ne peut alors obtenir sur poudre que des lois moyennes, par suite du grand nombre de monocristaux d'orientations quelconques.

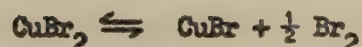
Une interprétation complète de réactions en régime de diffusion ne peut être envisagée que dans le cas très particulier où le lit est constitué de grains de symétrie plane et où aucune perturbation n'est introduite par la couche de produit formé sur chaque grain, pendant le déroulement de la réaction ; toutefois, aux premiers instants, la couche très mince de produit formé sur les grains présente une symétrie assimilable à la symétrie plane et les résultats obtenus dans le cas de grains plats demeurent valables. Au voisinage de l'instant initial, il est donc toujours possible de déterminer une énergie d'activation en régime de diffusion dont la valeur est sensiblement deux fois plus faible que celle de l'énergie d'activation en régime d'attaque uniforme, calculée dans les mêmes conditions. Les résultats expérimentaux ne permettent pas d'atteindre la constante de vitesse de la réaction chimique, si l'on ne connaît pas le coefficient de perméabilité du lit initial, dont les déterminations directes ne fournissent qu'une valeur très approchée ; par contre, si la constante de vitesse est connue par une étude préalable de la réaction en régime d'attaque uniforme, il devient possible de calculer le coefficient de perméabilité du lit et cette détermination correspond aux conditions mêmes dans lesquelles s'est déroulée la réaction.

RESUME

Les principaux résultats établis dans notre travail peuvent se résumer ainsi :

En partant de la loi de DARCY, nous nous sommes proposé de décrire l'écoulement, à travers un solide poreux inconsolidé, d'un gaz participant à la réaction. Pour résoudre ce problème, nous avons transposé au cas d'un lit inconsolidé les raisonnements utilisés par THIELE et WHEELER pour faire la théorie de l'écoulement d'un gaz dans un grain poreux au contact duquel le gaz peut être le siège d'une réaction catalytique.

La réaction solide-gaz, parfaitement réversible, prise comme exemple expérimental, est la décomposition du bromure cuivrique :



Nous avons pu établir que la variation de pression gazeuse à l'intérieur du lit inconsolidé, pour un degré d'avancement donné de la réaction, est représentée par une solution d'une équation différentielle du deuxième ordre, intégrable sous certaines conditions dans le cas de lits de symétrie simple. De cette expression, nous avons pu déduire, pour une valeur donnée du degré d'avancement, des formes de la loi de vitesse qui peuvent se simplifier dans deux cas limites correspondant à deux modes distincts d'évolution de la réaction que nous avons appelés régime de contact uniforme et régime de diffusion.

Bien qu'elles ne prétendent décrire l'évolution du phénomène qu'en première approximation, au voisinage de l'instant initial, ces considérations théoriques nous fournissent les conditions pour lesquelles il est possible d'interpréter les courbes expérimentales en lit inconsolidé, obtenues par méthodes thermopondérales. En particulier, nous avons défini un régime d'attaque uniforme, susceptible d'exister en régime lent, dans lequel la réaction globale reste l'image de la réaction localisée sur chaque grain et ne dépend ni de la perméabilité ni des autres paramètres caractéristiques du lit. Pour que puisse s'établir un tel régime, nous avons énoncé les conditions expérimentales qui doivent être respectées, dans la mesure où la vitesse de la réaction étudiée est effectivement fonction de la pression locale du réactif gazeux :

- a) - les grains doivent avoir tous la même forme qui peut être rapportée à l'une des trois classes simples de symétrie, plane, cylindrique, ou sphérique ;
- b) - leurs dimensions doivent être identiques ;
- c) - la vitesse de réaction, exprimée en fraction d'équivalent de la phase initiale consommée par unité de temps, doit être indépendante de l'épaisseur du lit, ce qui se trouve généralement réalisé dans des lits constitués par l'empilement de quelques couches de grains.

En éliminant de cette manière l'influence de l'écoulement gazeux sur la marche globale de la réaction, les courbes expérimentales traduisent l'attaque de l'un quelconque des grains du lit et leur forme permet d'entreprendre la recherche des processus régulateurs qui limitent la vitesse de transformation sur un grain.

En régime d'attaque uniforme, la réaction se développe en phase dans tous les grains de forme et de taille identiques ; dans le type de réactions envisagé, le déplacement de l'interface est toujours l'un des processus régulateurs. Lorsque la microporosité de la couche formée

ne vient pas modifier le transfert gazeux, la marche de la réaction en fonction du temps est une loi linéaire en symétrie plane qui se traduit, pour les autres types de symétrie, par l'existence d'une loi de puissance liant simplement la vitesse à une puissance du degré d'avancement, dont la valeur dépend du type de symétrie en grains. Il existe toujours une certaine hétérogénéité de taille que l'on peut représenter par une loi de GAUSS; nous avons montré, en généralisant des calculs antérieurs, que l'écart-type de la dispersion peut être aisément déduit des courbes expérimentales : en tenant compte d'une semblable hétérogénéité, on obtient une représentation plus fidèle de la marche de la réaction. La forme des grains réels s'écarte toujours plus ou moins de l'une des trois formes simples envisagées ; nous avons précisé les limites de tolérance à l'intérieur desquelles il est possible d'assimiler les grains réels à des grains possédant exactement la symétrie sphérique, cylindrique ou plane, pour que la loi de puissance demeure vérifiée ; l'existence des hétérogénéités de taille ou de forme se traduit par des modifications voisines et globalement semblables des courbes expérimentales. Lorsque l'influence de la microporosité de la couche consommée sur l'écoulement gazeux n'est plus négligeable, la marche de la réaction obéit, en symétrie plane, à une loi parabolique susceptible de se transformer dans le cas de cylindres ou de sphères.

En régime de diffusion, l'ensemble du lit participe à la réaction bien que celle-ci semble progresser selon un front réactionnel depuis la surface libre vers le fond de la nacelle ; l'interprétation des courbes expérimentales ne peut être envisagée complètement que dans le cas bien particulier où les grains de symétrie plane se recouvrent d'une couche très poreuse sans action sur l'écoulement gazeux ; en outre, nous avons dû tenir compte de la couche supérieure du lit qui, formée par la phase issue de la réaction, se développe aux dépens de l'échantillon initial.

Toutefois, au voisinage de l'instant initial, la couche, qui se forme sur chaque grain, garde une épaisseur assez faible par rapport aux dimensions de ceux-ci pour être assimilée à une couche plane et les résultats obtenus dans le cas de grains plats restent alors applicables.

Avec un lit dans lequel la réaction progresse en symétrie plane, l'évolution se traduit par une loi parabolique qui est effectivement susceptible d'une représentation linéaire à partir des résultats expérimentaux et permet de caractériser une réaction en régime de diffusion. Nous avons pu vérifier que des changements de texture provoquent des modifications des courbes expérimentales conformes aux prévisions théoriques et l'évaluation du coefficient de perméabilité nous a permis de justifier les hypothèses proposées pour interpréter le phénomène en précisant le régime d'écoulement gazeux à travers le lit.

Dans le domaine expérimental exploré, la vitesse de réaction reste fonction de la pression gazeuse de brome existant au voisinage de l'échantillon ; en abordant l'équilibre par décomposition et par formation de CuBr_2 , à température constante, nous avons déterminé la pression d'équilibre de la réaction étudiée, qui correspond à une valeur extrapolée de la pression pour laquelle la vitesse s'annule. Les résultats obtenus ne diffèrent pas sensiblement des valeurs déjà connues ; la valeur de l'enthalpie de réaction que nous en déduisons, est de l'ordre de grandeur des déterminations antérieures.

En régime d'attaque uniforme, l'énergie d'activation, déduite de la variation de la vitesse initiale en fonction de la température, est égale au coefficient thermique de la constante de vitesse. Si la couche formée ne perturbe pas le déroulement de la réaction, l'énergie d'activation conserve une valeur constante pendant toute la durée de la réaction ; elle dépend au contraire du degré d'avancement si le transport

de gaz à travers la couche formée de la phase finale joue un rôle de processus régulateur de vitesse : nous avons pu vérifier que les expressions théoriques proposées permettent d'en rendre compte effectivement. Lorsqu'en régime de diffusion, l'évolution de la réaction est tributaire de l'écoulement gazeux à travers la phase consommée, l'énergie d'activation dépend encore du degré d'avancement ; conformément à nos prévisions théoriques, sa valeur à l'instant initial est sensiblement deux fois plus faible que celle de l'énergie d'activation en régime d'attaque uniforme.

En régime de diffusion, le calcul de constante de vitesse de la réaction chimique n'est possible que dans la mesure où tous les paramètres du lit sont connus, et, en particulier, le coefficient de perméabilité du lit, dont la détermination par mesure directe fournit une valeur approximative ; nous avons montré qu'il est possible d'atteindre également ce coefficient de perméabilité, dans les conditions même dans lesquelles se déroule la réaction, si la constante de vitesse est connue par une étude antérieure en régime d'attaque uniforme, où son calcul à partir des résultats expérimentaux nécessite seulement la connaissance de la surface spécifique de l'échantillon.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) K. HONDA, Sc Reports Tokoku Imp. Univ. 1915, 4, 97.
- (2) M. GUICHARD, Bull. Soc. Chim. 1925, 37, 62, 251, 381.
- (3) J.M. Mac BAIN et A.M. BAER, J. amer. chem. Soc., 1926, 48, 690.
- (4) C. DUVAL, Inorganic thermogravimetric analysis, Elsevier, Amsterdam 1953.
- (5) S. GORDON et C. CAMPBELL, Anal. Chem., 1960, 32, 271 R.
- (6) G. GUIOCHON, Chim. et Ind., 1960, 84, 734.
- (7) L. JACQUE, G. GUIOCHON et P. GENDREL, Bull. Soc. 1961, 1061.
- (8) Symposium on Vacuum Microbalance Techniques T. 1, 2, 3, 4, 5 Plenum Press NEW-YORK (1966).
- (9) P. BARRET et L. BONNETAIN, Bull. Soc. Chim., 1961, 576.
- (10) J.J. MARTIN, W.I. Mc CABE et C.C. MONRAD, Chem. Eng. Progr. 1951, 47, 91.
- (11) W.O. SMITH, P.D. FOOT et P.E. BUSANG, Phys. Rev. 1929, 34, 1271.
- (12) J.M. PIRIE, Trans. Inst. Chem. Eng. 1949, 27, 253.
- (13) M.R.S. WYLLIE et A.R. GREGORY, Indust. Eng. Chem. (Industr.), 1955, 47, 1379.
- (14) S. ERGUN, Chem. Eng. Progress. 1952, 48, 227.
- (15) W.D. ROSE et W.A. BRUCE, Trans. Am. Inst. min Eng. 1949, 186, 127.
- (16) P.C. CARMAN, Trans. Inst. Chem. Eng. London, 1937, 15, 150.
- (17) R.R. SULLIVAN et K.L. HERTEL, Advances in Colloid Sciences (E.O. KRAMER ed), Intersciences Publisher Inc., 1943, T. 1, p.45.
- (18) J.L. FOWLER et K.J. HERTEL, J. appl. Phys. 1940, 11, 496.
- (19) R. MARIGNAN et G. CROOZAT-REYNES, J. Chim. phys., 1963, 60, 1187.
- (20) H.L. PENMAN, J. agri. Sci. 1940, 30, 437 et 570.
- (21) M.R.J. WYLLIE et W.D. ROSE, Trans. Amer. Inst. Min. Eng., 1950, 187, 105.
- (22) D. CORNELL et D.L. KATZ, Indust. Eng. Chem. (Industr.), 1953, 45, 2145.

- (23) J.C. MAXWELL, Phys. Rev. 1925, 25, 361.
- (24) S. DUSHMAN, Scientific Foundations of Vacuum Techniques 2è ed.
J. WILEY et Sons New-York, 1962.
- (25) E. BLOCH, Théorie Cinétique des gaz, A. COLIN, Paris, 1958.
- (26) P. TRAMBOUZE, Génie Chim., 1961, 86, 157.
- (27) H.P. DARCY, Les fontaines publiques de la ville de DIJON, V. Dalmont, Paris 1856.
- (28) P.C. CARMAN, J. Soc. Chem. Ind. London (trans.), 1938, 57, 225.
- (29) P.C. CARMAN, L'écoulement des gaz à travers les milieux poreux
(Traduction française), Presses Universitaires de France, Paris 1961.
- (30) H. MUSKAT, Flow of homogeneous fluids through porous media
Mc Granw-Hill, New-York, 1937.
- (31) E.W. THIELE, Ind. Eng. Chem. 1939, 31, 916.
- (32) A. WHEELER, Advances in Catalysis Academic Press New-York 1951, T. 3,
p. 249.
Catalysis Reinhold Publishing Corp. New-York, 1955, T. 2, Chap. 2.
- (33) P. BARRET, Reactivity of Solids, Proceeding the IV th International
Symposium on the Reactivity of Solids, Amsterdam, 1960.
- (34) R. ARIS, Chem. Eng. Sci. 1957, 6, 262, 1957, 7, 8.
- (35) D. THOENES, Thèse Delft 1957.
- (36) P. LE GOFF, J. Chim. Phys. 1956, 53, 369.
- (37) P. LE GOFF, L. BONNETAIN et M. LETORT, Chem. Eng. Sci. 1961, 14, 290.
- (38) R. MONTARNAL, Bull. Soc. Chim. 1965, 2019.
- (39) G.M. SCHWAB, J. Chim. phys. 1956, 53, 823.
Z. physik. Chem. 1956, 7, 342.
- (40) W. WARDLAW et F.W. PINKARD, J. Chem. Soc. 1922, 210.
- (41) G. DARZENS et D. MAGNAND, Chim. et Ind. 1938, 40, 1239.
- (42) P. BARRET, Bull. Soc. Chim., 1957, 912.
- (43) P. BARRET, Bull. Soc. Chim., 1958, 376.
- (44) F.M. ERNSBERG et C.M. DREW, Rev. Sci. Inst., 1953, 24, 177.
- (45) C. EYRAUD et R. GOTTON, Bull. Soc. Chim., 1953, 1009.
- (46) H. von UBISCH, Anal. Chem., 1952, 24, 931.

- (47) R.A. BEERE, J.B. BECKWITH et J.M. HONIG, J. Amer. Chem. Soc. 1945, 67, 1554.
- (48) C. MOREAU, 79ème Congrès de l'A.F.A.S., Grenoble 1960.
- (49) B. DELMON, Thèse Louvain 1959,
Bull. Soc. Chim. 1961, 590,
Rev. Inst. Fr. Pétrole 1961, 16, 425, 433, 583, 1477;
1962, 17, 243;
1963, 18, 471, 541, 760.
Thèse Grenoble 1965.
- (50) R. GOTTON, Thèse LYON 1955.
- (51) R.F. HORLOCK, P.L. MORGAIN et P.J. ANDERSON, Trans. Faraday, Soc.
1963, 59, 721.
- (52) B. TOPLEY et J. HUME, Proc. Roy. Soc. 1928, A 120 211.
- (53) W.D. SPENCER et B. TOPLEY, J. Chem. Soc. 1929, 2633.
- (54) S.Z. ROGINSKY et T.F. TSELLINSKAYA, Acta Physico-chim. USSR, 1944, 19
225.
- (55) S.Z. ROGINSKY et T.E. TSELLINSKAYA, J. Phys. Chim. USSR 1947, 21, 919.
1948, 22, 11.
- (56) S.J. GREGG et R.I. RAZOUK, J. Chem. Soc. 1949, S 36.
- (57) H.T.S. BRITTON, S.J. GREGG et G.W. WINDSON, Trans. Faraday Soc.
1952, 48, 63.
- (58) S.J. TEICHNER, R.P. MARCELLINI et P. RUE, Advances in Catalysis,
Académie Press New-York, 1957, T. 9, p.458.
- (59) R.P. MARCELLINI, Thèse LYON 1959.
- (60) R.P. MARCELLINI et S.J. TEICHNER, J. Chim. Phys. 1961, 58, 625.
- (61) J. AIGUEPERSE et S.J. TEICHNER, J. Chim. Phys. 1961, 58, 636.
- (62) L.L. BIRCUMSHAW et J. EDWARDS, J. Chem. Soc. 1950, 1800.
- (63) R. BACHELARD, Thèse Lyon 1955.
- (64) G. PANNETIER et L. DAVIGNON, Bull. Soc. Chim. 1961, 2131 ; 1964,
1509 et 1513.
- (65) L. DAVIGNON, Thèse Paris 1965.
- (66) J.C. COLSON, Thèse Dijon 1966.
- (67) R.S. BRADLEY, J. COLVIN et J. HUME, Proc. Royal Soc. 1932, A137, 531.

- (68) K.L. MAMPFEL, Z. physik. Chem. 1940, A. 187, 43 ; 235.
- (69) P. BARRET, R. de HARTOULARI et R. PERRET, C.R. Acad. Sci. 1959, 248, 2862 et 2987.
- (70) E.S. FREEMAN et B.S. CARROL, J. Phys. Chim. Soc. 1958, 62, 394.
- (71) N.B. PILLING et R.E. BEDWORTH, J. Inst. Met 1923, 1, 529, Ind. Eng. Chem. 1925, 17, 346.
- (72) G. VALENSI, L'oxydation des métaux (J. BENARD ed.) GAUTHIERS VILLARS Paris 1964, T.1, ch. 10 et 11.
- (73) G. VALENSI, C.R. Acad. Sci. 1936, 202, 309 et 414.
- (74) L.C. DUFOUR, Thèse Dijon 1965.
- (75) K.J. GALLAGHER, Reactivity of Solids. 5 th. International Symposium on the Reactivity of Solids (G.M. SCHWAB ed). Elsevier London 1965 p. 192.
- (76) P.W.M. JACOBS et F.C. TOMPKINS, The Chemistry of the Solid State (W.E. GARNIER ed.) BUTTERWORTHS London 1955, chap. 4.
- (77) S.Z. ROGINSKIY, Trans. Faraday Soc. 1938, 34, 959.
- (78) M.T. TRAMBOUZE, Thèse Paris 1963.
- (79) M. T. TRAMBOUZE et B. IMELIK, J. Chim. Phys. 1960, 656.
- (80) G. HERDAN, Small Particules Statistics, Elsevier, New-York, 1953.
- (81) A. ROSFELDER, Thèse Alger, 1960.
- (82) R.R. IRANI et C.F. CALLIS, Particle Size : Measurements, Interpretations and Applications, John Wiley and Sons New-York, 1963.
- (83) C.R. AMBERG, J. Am. Ceram. Soc. 1936, 19, 207.
- (84) H.S. PATTERSON et W. CAWOOD, Trans. Faraday Soc. 1936; 32, 1089.
- (85) A. ROSFELDER, Bull. Micros. Appl. 1957, 7, 104.
- (86) F.D. PIDGEON et C. DODD, Anal. Chem. 1954, 26, 1823.
- (87) L. HELMHOLZ, J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 886.
- (88) R.E. FRANKLIN, Trans. Faraday Soc., 1949, 45, 274.
- (89) J.M. VERGNAUD, Bull. Soc. Chim. 1963, 2163.
- (90) J. ZAWADZKI, Roczniki Chem. 1934, 14, 823 ; 1937, 17, 529 ; 1938 18, 892 ; Festsch. J. Arold Hedwall 1948, 611.

- (91) J. ZAVADZKI et W. SZAMBORSKA, Bull. Inter. Acad. Pol. Sci., 1948, 27.
- (92) J. ZAVADZKI et S. BRETSNAYDER, Bull. Inter. Acad. Pol. Sci., 1932, 271 ; 1948, 60. Z. phys. Chem. 1933, 1322, 60 ; 1938, 1340, 158 ; Trans. Faraday Soc. 1938, 34, 951. Z. Elektrochem. 1935, 41, 221.
- (93) J. ZAVADZKI et I. ULINSKA, Bull. Inter. Acad. Pol. Sci, 1938, 34.
- (94) W.D. SPENCER et B. TOPLEY, J. Chem. Soc. 1929, 2633.
- (95) W.E. GARNER, J. Chem. Soc. 1947, 1239.
- (96) P.G. ACOCK, W.E. GARNER, J. MILSTED et H.J. WILLAVOYS, Proc. Roy. Soc. 1946, A 189, 508.
- (97) S.J. GREGG, J. Chem. Soc. 1949, S 36 ; 1953, 3940, 3945, 3951.
- (98) B. TOPLEY, Proc. Roy. Soc. 1932, A 136, 413.
- (99) R.A.W. HAUL, Proc. Intern. Symposium Reactivity of Solids, Gothenburg 1952, p. 431, S. African Ind. Chemist. 1953, 7, 221.
- (100) R.A.W. HAUL et J. MARKUS, J. Appl. Chem. 1952, 2, 298.
- (101) R.A.W. HAUL et F.R.L. SCHONING, Z. anorg. Chem. 1952, 209, 120 Naturwissenschaften 1953, 40, 507.
- (102) R.A.W. HAUL, L.H. STEING et J.W.L. de WILLIERS, Nature 1953, 171, 619.
- (103) L.H. COHAN, J. Am. Chem. Soc. 1944, 66, 98.
- (104) R.W. CRANSTON et F.A. INKLEY, Advances in Catalysis, Academic Press New-York 1957, T. 9, p. 143.
- (105) R.A.W. HAUL et F.A. RAAL, Z. anorg. Chem. 1955, 281, 199.
- (106) P. BARRET et R. PERRET, Bull. soc. Chim. 1957, 1459.
- (107) R. PERRET et P. BARRET, C.R. Acad. Sci. 1959, 248, 97.
- (108) L.C. DUFOUR, Bull. Soc. Chim. 1963, 2074.
- (109) J.E. GERMAIN, J. Chim. Phys. 1954, 51, 269.
- (110) W.E. GARNER, Chemistry of the Solid State, Butterworth, London 1955 , chap. 8.
- (111) K. FISCHBECK et K. SNAIDT, Z. Elektrochem. 1932, 38, 199.
- (112) W.E. GARNER et C. COOPER, Proc. Roy. Soc. 1932, A 137, 531.
- (113) M.M.T. ANOV, R.S. BRADLEY et J. COLVIN, J. Chem. Soc. 1951, 3348.
- (114) J.R.I. HEPBURN et R.F. PHILLIPS, J. Chem. Soc. 1952, 2569.

- (115) G.B. FORST et R.A. CAMPBELL, C. J. Chem. 1953, 31, 107.
- (116) A. BIELANSKI et F.C. TOMPKINS, Trans. Faraday Soc. 1950, 46, 1072.
- (117) I. LANGMUIR, Trans. Faraday Soc. 1921, 17, 621.
- (118) J. BESSON, M. AZZOPARDI, M. CAILLET, P. SARRAZIN et M. SOUSTELLE,
J. Chim. Phys. 1964, 61, 1018.
- (119) M. CAILLET, Thèse Grenoble 1963.
- (120) S. ROSS et J.P. OLIVIER, On Physical Adsorption, Intersciences Publishers
New-York 1964.
- (121) M. BILLY et G. VALENSI, Proc. CITCE Butterworths, London 1935, p.371
- (122) R. FERRET, Pure and Appl. Chem. 1961, 2, 101.
- (123) D. JACKSON, J. Chem. Soc. 1911, 49, 1066.
- (124) S.A. SHCHOUKAREV et M.A. ORANSKAYA, Zhur. Obskchei, Khim. 1954, 24,
1926.
- (125) P. BARRET et N. GUENEBAUT-THEVENOT, C.R. Acad. Sci. 1956, 3, Bull.
Soc. Chim. 1957, 409.
- (126) J. FISCHER, Z. anorg. Chem. 1934, 219, 1.
- (127) L. ANDRUSSOV, Z. physik. Chem. 1952, 199, 330.
- (128) J. AIGUEPERSE et S.J. TECHNER, Ann. Chim. 1962, 7, 13
- (129) W.J. BUBACH et G. THODOS, Ind. Eng. Chem. 1958, 50, 1095.
- (130) C.A. SCHAEFER et G. THODOS, Amer. Ind. Chem. Eng. Journal 1959, 5
367.
- (131) P.C. CARMAN, Bull. Am. Soc. for Test. Mat. 1941, 24 (Symposium of
New Methods For Particle Size Analysis).
- (132) F. M. LEA et R.W. NURSE, Trans. Inst. Chem. Eng. and Soc Chem. Ind.
1947, 47 (Symposium of Particule Size Analysis)
- (133) R.M. BARRER, J. appl. Phys. 1954, 3, 341 (Symposium of Physics of
Particule Size Analysis).
- (134) F.M. LEA et R.W. NURSE, J. Soc. Chem. Ind. 1939, 58, 277.
- (135) P.C. CARMAN, Proc. Roy. Soc. 1950, 203 A, 55.
- (136) B. DUBRUSOW et M. NIERADKA, Anal. Chem. 1955, 27, 302.
- (137) M. ARAKAWA et E. SUIITO, Kogyo Kagatu Zasshi, 1958, 57, 267 ; 1960, 63
556.
- (138) R.L. BLAINE, Bull. Am. Soc. for Test. Mat. 1943, 123, 51.

- (139) P. IRIGDEN, J. Soc. Chem. Ind. London (Trans.) 1943, 62, 1 ; 1947 66, 130.
- (140) P. PASCAL, Traité de Chimie Minérale, Masson, Paris 1956, t 1, p. 1031.
- (141) S.J. GREGG, Kolloid Z. 1960, 169 S; Surface Chemistry of Solids, Reinholds, New York 1961.
- (142) J. HICKMAN, Ph. D. Thesis, Exeter, 1958.
- (143) C.E. MARSHALL, J. Phys. Chem. 1937, 41, 935.
- (144) W.D. LAWS et J.B. PAGE, Soil Science, 1946, 62, 319.
- (145) R.D. DRAGDORF, H.E. KISSINGE, A.T. PERKINS, Soil Science 1951, 71, 439.
- (146) F. BISCHOFF, Z. Anorg. Chem. 1942, 10, 250 ; 1950, 262, 288.
- (147) J. HOLDERIC, P. BARRET et D. DELAFOSSE, C.R. Acad. Sci. 1965, 260, 4760.

OUVRAGES GENERAUX -

- | | |
|-------------------------|--|
| R.M. BARRER | Diffusion in and through Solids, Cambridge Univ. Press. New York, 1951. |
| W. JOST | Diffusion in Solids, Liquids and Gases, Academic Press. New York, 1952. |
| W.E. GARNER | Chemistry in the Solid State, Butterworths, London 1955. |
| K. HAUFFE | Reaktionen in und an festen Stoffen, Springer Verlag Berlin 1955. |
| D.A. FRANK - KAMENETSKY | : Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics, English Transl. by N. THON. Princeton Univ. Press. 1955. |
| J. BENARD | L'Oxydation des Métaux, Gauthier Villars, Paris 1962. |
| D.A. YOUNG | Decomposition of Solids, Pergamon Press. Oxford 1966. |

PRINCIPAUX SYMBOLES UTILISES

- a : vitesse de réaction, exprimée en fraction d'équivalent de la phase initiale consommée par unité de temps.
- A : aire d'une surface équipotentielle pendant le déroulement de la réaction.
- B : coefficient de perméabilité d'un lit, en cours de réaction, rapporté à un flux gazeux massique.
- B^{*} : coefficient de perméabilité de la couche issue de la réaction.
- E : épaisseur d'un lit de symétrie plane.
- E₀, E_α, E : énergie d'activation.
- z : ^xincrément thermique de la constante de vitesse.
- k : constante de vitesse.
- m₀ : masse totale de gaz participant à la réaction.
- m : masse de gaz restant à réagir à l'instant t.
- M₀ : masse initiale de l'échantillon solide.
- M : masse restante de l'échantillon solide initial à l'instant t.
- M₀ : masse moléculaire.
- p : pression gazeuse.
- p₀ : pression gazeuse au voisinage de l'échantillon.
- P : pression gazeuse d'équilibre thermodynamique de la réaction étudiée à la température T.
- Q : débit gazeux.
- R : constante des gaz parfaits.
- s_α : aire de l'interface réactionnel par unité de volume, au degré d'avancement α.
- S_α : aire totale de l'interface, au degré d'avancement α.
- t : temps.
- T : température absolue.
- U : conductance d'une canalisation.
- v : vitesse, exprimée en variation de masse de l'échantillon par unité de temps.
- V₀ : volume initial d'un échantillon solide.
- V : volume restant de l'échantillon solide initial à l'instant t.
- α : degré d'avancement de la réaction.
- ε : porosité du lit.
- ρ : masse volumique.
- σ : surface spécifique d'un échantillon.
-

DEUXIEME THESE

Propositions données par La Faculté :

Les systèmes ternaires:

Etude des équilibres solide-liquide.

Applications aux solutions aqueuses de deux sels.

Vu et approuvé :

Dijon, le 11 JAN. 1967

Le Doyen

de la Faculté des Sciences

Vu et permis d'imprimer.

Dijon, le 16 janvier 1967

Le Recteur de l'Académie
de Dijon

Marcel Bouchard

M. BOUCHARD



R. CIREY

ERRATA

- p. 56 ligne 17 lire "thalleux" au lieu de "thaleur".
- p. 58 ligne 11 lire "variation de la masse de l'échantillon initial".
- p. 60 ligne 6 lire "contraction" au lieu de "contaction".
- p. 64 ligne 13 lire "une reproductibilité des résultats expérimentaux pour des séries...".
- p. 76 ligne 19 lire "Cas d'une décomposition de grains de symétrie sphérique : loi de puissance $2/3$ ".
- p. 202 ligne 18 lire "on doit obtenir le même résultat...".

